

REAKTIONEN VON HEXACYANOMETALLATEN
MIT KETONEN
IN GEGENWART VON LEWISSÄUREN:
 γ -OXOISOCYANID-KOMPLEXE

Michael Matthias Schaal

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

REAKTIONEN VON HEXACYANOMETALLATEN MIT KETONEN IN GEGENWART VON
LEWISSÄUREN: γ -OXOISOCYANID-KOMPLEXE

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Michael Matthias Schaal
aus
Dresden

1976



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
 2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 14. April 1976

Meinen lieben Eltern

als Dank für Ihre aufopfernde Mühe gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

angefertigt.

Ich möchte es an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Prof. Dr.
Wolfgang Beck für seinen freundschaftlichen Rat, seine wohlwollende
Förderung sowie sein aufrichtiges Interesse am Fortgang meiner
Arbeit zu danken.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	
Einleitung	1
1. Kationische δ -Oxoisocyanid-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium (II)	2
1.1 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)eisen(II)tetra- fluoroborat	3
1.1.1 Darstellung	3
1.1.2 Eigenschaften	3
1.1.3 Struktur	5
1.1.4 Reaktionen	7
Angriff an der Isocyanofunktion	10
Angriff an der Carbonylgruppe	10
Reaktionen mit Basen	13
1.2 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)ruthenium(II)- und osmium(II)tetrafluoroborat	14
1.3 Umsetzungen von Hexacyanoferrat(II) mit verschiedenen Ketonen in Gegenwart von Lewissäuren	14
1.3.1 Lewissäuren und Cyanokomplexe	15
1.3.2 Kondensationen von Carbonylverbindungen in Gegenwart von verschiedenen Lewissäuren	15
1.3.2.1 Aceton	17
1.3.2.2 Cyclische Ketone	21
1.3.2.3 Methylketone	22
1.3.2.4 Gemische von Ketonen	23
1.3.2.5 Diketone	23
1.3.2.6 Aldehyde	24

1.3.3 Zur experimentellen Methode und ergänzende Bemerkungen	24
1.4 Umsetzung von Hexacyanoferrat(II) mit α - β -ungesättigten Carbonylverbindungen	25
1.5 Reaktionsweg	26
1.6 Spektroskopische Daten und Bindungsverhältnisse	29
1.6.1 Infrarot-Spektren	29
1.6.2 Kernresonanzspektren	34
1.6.3 Chiralität der Liganden	39
1.7 Umsetzung von Hexacyanoferrat(III) und anderen Cyano-Komplexen mit Ketonen in Gegenwart von Lewissäuren	42
1.7.1 Umsetzung mit Kaliumhexacyanoferrat(III)	42
1.7.2 Umsetzung mit Kaliumhexacyanocobaltat(III) und anderen komplexen Übergangsmetallcyaniden	43
1.8 Mögliche Anwendungen	44
2. Eine einfache Darstellung von $\text{Fe}(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_6 (\text{BF}_4)_2$	44
3. Umsetzung anderer komplexer Übergangsmetallcyanide mit Oxoniumsalzen des Typs $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$	46
3.1 Die Reihe $[\text{AsPh}_4][\text{M}(\text{CN})_4]$ M= Ni, Pd, Pt	46
3.2 Die Reihe $\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})_2$ M= Pd, Pt	48
4. Verhalten von komplexen Übergangsmetallpseudohalogeniden gegenüber Alkylierungsmitteln	49
4.1 Verhalten von Isothiocyanato-Komplexen gegenüber Alkylierungsmitteln	50
4.1.1 Alkylthiocyanat-Komplexe des Chroms(III)	50
4.1.2 Umsetzungen von Reineckesalz in Dimethylsulfoxid mit Chlorameisensäureestern	51

4.1.3 Verhalten von $(PPh_3)_2M X_2$ ($M = Pd, Pt, Ni$; $X = NCS^-$, NO_2^-) und $[AsPh_4]_2[M(SCN)_4]$ ($M = Pd, Pt$) gegenüber $[Et_3O]BF_4$	56
5. Verhalten von Organylpseudohalogeniden gegenüber Übergangsmetallkomplexen	57
5.1 Organische Thiocyanate	57
5.1.1 Umsetzung von wasserfreiem Chrom(III)chlorid mit $R-S-C\equiv N$ ($R = Me, Et, PhCH_2-$)	57
5.1.2 Umsetzung von Bis(triphenylphosphin)nickel(II)-chlorid mit $R-S-C\equiv N$ ($R = Me, Et, PhCH_2-$)	59
5.2 Oxidative Addition von $RSCN$, $RNCO$ und $RCNO$ an Platin(0)-Komplexen	59

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen	62
1. Darstellung der δ -Oxoisocyanid-Komplexe	63
1.1 Darstellung aus gesättigten aliphatischen Ketonen sowie gesättigten Cyclo- und Monoarylketonen mit Lewisäuren - Allgemeine Vorschrift	63
1.1.1 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)eisen(II)-tetrafluoroborat	66
1.1.1.1 Nachweis des komplexen Kations	67
1.1.1.2 Reaktionen an der Carbonylgruppe	68
1.1.1.3 Reaktionen an der Methylengruppe	69
1.1.2 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)ruthenium(II)-tetrafluoroborat	70
1.1.3 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)osmium(II)-tetrafluoroborat	71

1.1.4 Hexakis(5-isocyano-5-methyl-heptan-3-on)eisen(II)- tetrafluoroborat	71
1.1.5 Hexakis(6-isocyano-2,6,8-trimethyl-nonan-4-on)- eisen(II)tetrafluoroborat	72
1.1.6 Hexakis(1'-isocyano-cyclohexyl-cyclohexan-2-on)- eisen(II)tetrafluoroborat	73
1.1.7 Hexakis(3-isocyano-1,3-diphenyl-butan-1-on)eisen(II)- tetrafluoroborat	73
1.1.8 Pentakis(3-isocyano-1,3-diphenyl-butan-1-on)cyno- eisen(II)tetrafluoroborat	74
1.1.9 Sonstige Reaktionen	74
1.1.9.1 Umsetzung von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ mit Chloraceton	75
1.1.9.2 Umsetzung mit Diäthylketon	75
1.1.9.3 Umsetzung mit Cyclopentanon	75
1.2 Darstellung aus α - β -ungesättigten Carbonyl- verbindungen	76
1.2.1 Hexakis(4-isocyano-butan-2-on)eisen(II)- tetrafluoroborat	76
1.2.2 Hexakis(μ -2,6-diisocyano-2,6-dimethyl-heptan-4-on)- eisen(II)tetrafluoroborat	76
1.2.3 Umsetzung von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ mit Crotonaldehyd	77
2. Reaktionen verschiedener Cyanokomplexe mit Elektrophilen	77
2.1 Umsetzung von $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 4 Et_2O$ mit Styrol und Äthylvinyläther	77
2.2 Darstellung von Hexakis(tert.-butylisocyanid)- eisen(II)tetrafluoroborat	78
2.3 Umsetzung von Epichlorhydrin mit dem Ätheraddukt der Hexacyanoferratsäure (II)	78

2.4 Reaktion von Kaliumhexacyanoferrat(II) mit Bromessigsäuremethylester	79
2.5 Reaktion von Kaliumhexacyanocobaltat(III) mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat in Aceton	79
2.6 Reaktion von Kaliumhexacyanoferrat(II) mit Antimonpentachlorid in Aceton	80
2.7 Reaktionen von $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 4 Et_2O$ mit Triäthyl- xoniumtetrafluoroborat in Methanol und Äthanol	80
2.8 Reaktion von $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 4 Et_2O$ mit Triäthyl- xoniumtetrafluoroborat in Aceton	80
3. Reaktionen komplexer Übergangsmetallpseudohalogenide mit Alkylierungsmitteln	81
3.1 Alkylreineckate	81
3.1.1 Trisisothiocyanoato-methylthiocyanat- diammin-chrom (III)	81
3.1.2 Trisisothiocyanoato-äthylthiocyanat- diammin-chrom (III)	81
3.1.3 Darstellung von Tris(methylthiocyanat)- chrom(III)chlorid	81
3.2 Reaktionen mit Reineckesalz in Anwesenheit von Dimethylsulfoxid und Chlorameisensäureestern	82
3.2.1 Darstellung von O,Methyl-S,S-dimethyl- sulfoxoniumchlorid	82
3.2.2 Darstellung von O,Alkyl-S,S-dimethyl- sulfoxoniumreineckaten	83
3.2.3 Darstellung von S,S,S-Trimethylsulfoxonium- reineckat	83
3.3 Reaktion von $[AsPh_4]_2[Pt(SCN)_4]$ mit $[Et_3O]BF_4$	83

	Seite
3.4 Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$ mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$	84
3.5 Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ und NO_2BF_4	84
3.5.1 Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$	84
3.5.2 Reaktionen von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ mit Lewissäuren	85
3.6 Alkylierung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN})_2$	85
3.7 Darstellung der Komplexe $[\text{AsPn}_4]_2\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)	86
4. Reaktionen von Organylpseudohalogeniden mit Übergangsmetallkomplexen	86
4.1 Umsetzung von Dichlorobis(triphenylphosphin)- nickel(II) mit R-SCN ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph-CH}_2-$)	86
4.2 Umsetzung von Äthylenbis(triphenylphosphin)- platin(0) mit R-SCN ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph-CH}_2-$)	87
4.3 Umsetzung von Äthylenbis(triphenylphosphin)- platin(0) mit Phenylisocyanat	87
4.4 Umsetzung von Äthylenbis(triphenylphosphin)- platin(0) mit Mesitylnitriloxid	88
LITERATURVERZEICHNIS	89
ZUSAMMENFASSUNG	94

Im Text verwendete Abkürzungen:

M = Übergangsmetall

R, R' = Alkylrest

Ar = Arylrest

Me = Methyl = CH_3

Et = Äthyl = C_2H_5

n-Prop = n-Propyl = $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$

Ph = Phenyl = C_6H_5

DMSO = Dimethylsulfoxid

DMF = N,N Dimethylformamid

conc. HBF_4 = 54%ige Lösung von HBF_4 in Diäthyläther

Rei^- = Reineckat-Anion = $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$

Geschätzte IR-Intensitäten

s = stark, vs = sehr stark, m = mittel, sh = Schulter,

w = schwach, b = breit

Einleitung

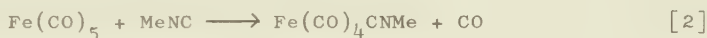
Alkylierung komplexer Übergangsmetallcyanide

Isocyanidkomplexe der Übergangsmetalle sind nach verschiedenen Methoden zugänglich:

- 1) Durch Addition des freien Isocyanids an ein Übergangsmetallsalz, z.B.:

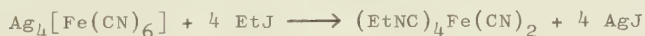


- 2) Durch Substitution eines anderen Liganden durch freies Isocyanid, z.B.:



- 3 a) Durch Bildung des Isocyanids am Metall.

Bei dieser ältesten Methode wird ein Übergangsmetallcyanid am Cyano-Stickstoff alkyliert. FREUND [3] berichtete als erster 1888 über einen hexakoordinierten, kationischen Eisenisocyanid-Komplex, der aus Silberhexacyanoferrat (II) und Äthyljodid entsteht:



- 3 b) Koordinierte Isocyanide entstehen nach neueren Untersuchungen auch durch oxidative Addition von Isocyaniddichloriden am Metall, z.B.:



- 3 c) Eine weitere Synthese am Komplex gelingt durch Überführung von Carboxamido-Verbindungen unter Bedingungen der UGIschen Isonitrilsynthese [5], z.B.:



1. Kationische γ -Oxoisocyanid-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium (II)

Hexakoordinierte, kationische Eisenisocyanidverbindungen können in der Regel nicht aus freien Isocyaniden und Eisensalzen erhalten werden. Hier bleibt die Reaktion meist auf der Stufe des Tetraisocyanid-Komplexes stehen [7]. Nur mit leicht substituierbaren Liganden wie z.B. H_2O bildet sich der hexakoordinierte Komplex [8]:



Das eleganteste Verfahren zur Darstellung hexakoordinierter, kationischer Isocyanidkomplexe ist die Alkylierung des komplexen Eisencyanids.

Die Reaktion von Hexacyanoferrat (II) mit verschiedenen Alkylierungsmitteln RX ($X =$ Halogenid, $-OSO_3Me$; $R =$ Alkyl-, Benzyl-) wurde eingehend untersucht. Dabei können Verbindungen des Typs $[Fe(CNR)_6]^{++}$, $[(RNC)_5FeCN]^+$ und $(RNC)_4Fe(CN)_2$ entstehen [8,9,10]. Die Reaktionen erfordern oft hohe Temperaturen und lassen sich häufig nur mit $Ag_4[Fe(CN)_6]$ durchführen. Das Verhalten der MEERWEINschen Oxoniumsalze, die zu den stärksten Alkylierungsmitteln gehören, gegenüber Cyanokomplexen wurde bisher nicht untersucht. Mit Oxoniumsalzen sollten unter milden Bedingungen in organischen Lösungsmitteln leicht Isonitrilkomplexe zugänglich sein. Bei der ersten Umsetzung von $[Et_3O]BF_4$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$

in Aceton wurden farblose Kristalle isoliert, die zunächst als $[\text{Fe}(\text{CNET})_6](\text{BF}_4)_2 \times 6 (\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3)$ aufgefaßt wurden.

Die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß sich hier kein Äthylisocyanidkomplex des Eisens bildet; vielmehr entsteht folgende Verbindung:



Damit wurde der erste Vertreter der γ -Oxoisocyanid-Komplexe gefunden.

1.1 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)eisen(II)tetrafluoroborat- der erste Vertreter der γ -Oxoisocyanid-Komplexe

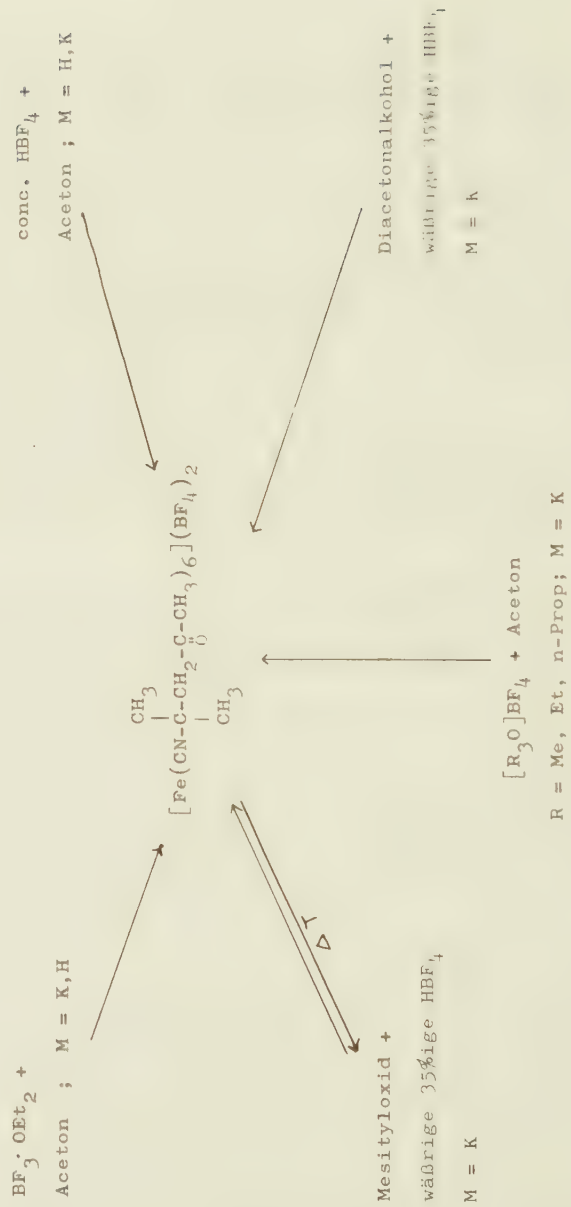
1.1.1 Darstellung

Der γ -Oxoisocyanid-Komplex entsteht immer dann in hohen Ausbeuten, wenn Aceton mit einer Lewissäure ($[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, SbCl_5 , conc. HBF_4) in Gegenwart von Hexacyanoferrat (II) umgesetzt wird. In Abbildung 1 sind die verschiedenen Darstellungsmethoden zusammengefaßt. Als die beste und billigste erwies sich die Umsetzung von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit einem Gemisch von 35%iger wäßriger HBF_4 und Diacetonalkohol oder Mesityloxid.

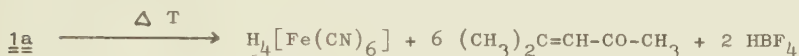
1.1.2 Eigenschaften

Der diamagnetische, farblose Komplex 1a ist in vielen polaren, organischen Lösungsmitteln unzersetzt löslich. Lösungen von 1a zersetzen sich langsam an der Luft unter Blaufärbung. Der freie, bisher unbekannte Ligand 4-Isocyano-4-methylpentan-2-on läßt sich weder durch thermische Zersetzung [11,12] noch durch Austausch gegen Triphenylphosphin abspalten. Das isomere Mesitonsäurenitril

Abbildung 1: Bildungsweisen von Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)eisen(II)tetrafluoroborat aus $M_4[Fe(CN)_6]$



ist dagegen eine stabile Verbindung [13] und aus Blausäure und Mesityloxid darstellbar. Bei Versuchen, aus 1a das Isocyanid thermisch (150° bis 155°C) im Vakuum abzuspalten, entsteht Mesityloxid, das mit HBF_4 allmählich zu einem braunen Harz erstarrt. Eine Isocyanid-Gruppe (IR-Spektrum) läßt sich im Produkt nicht nachweisen.



1.1.3 Struktur

Bildung von 1a aus Mesityloxid bzw. Diacetonalkohol

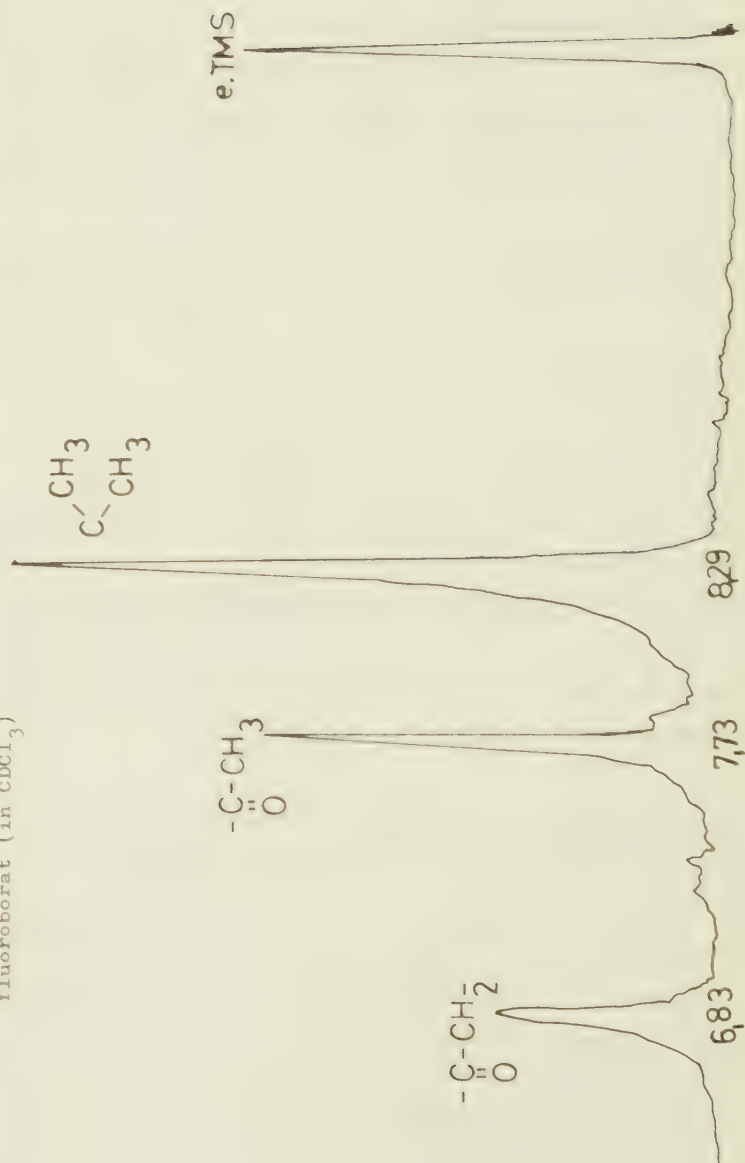
1a entsteht auch durch Einwirkung von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und wäßriger HBF_4 auf Mesityloxid oder Diacetonalkohol, die schon das 4-Methylpentan-2-on-Gerüst enthalten. Im Falle des Diacetonalkohols findet eine "Veresterung" mit der Hexacyanoferratsäure (II) statt [12], mit Mesityloxid handelt es sich um eine MARKOWNIKOFF-Addition (vgl. [14]).

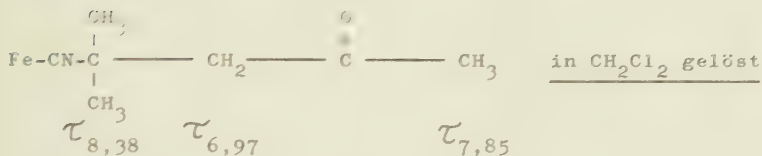
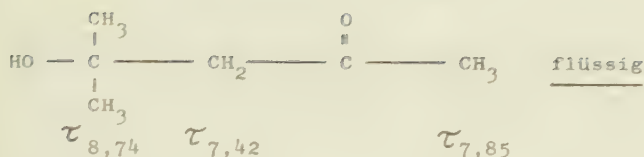
Der spektroskopische Beweis

Die Struktur von 1a ergibt sich auch eindeutig aus den spektroskopischen Daten.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 2) findet man drei Singulets. Qualitativ liegt hier der gleiche Spektrentyp wie im Diacetonalkohol vor. Die Signale weisen nach Lage und Intensität auf eine Methylen-, eine Methylgruppe und geminale Methylgruppen hin. Die τ -Werte sind vom Lösungsmittel abhängig.

Abbildung 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hexakis-(4-cyano-4-methyl-1-penten-2-yl)seisen(II)tetrafluoroborat (in CDCl_3)





(τ -Werte in ppm; TMS als interner Standard)

Im ^{14}N -NMR-Spektrum von 1a findet man erwartungsgemäß nur ein Signal bei + 169 ppm (wäßrige, gesättigte Lösung von NaNO_2 als externer Standard). $[\text{Fe}(\text{CNMe})_6]\text{Br}_2$ absorbiert bei + 212 ppm [15].

Die Äquivalenz der π -back-Isocyanidliganden zeigt sich auch im Auftreten von jeweils nur einer ν_{CN} -, ν_{CO} - und einer $\delta_{\text{Fe-CEN}}$ -Bande im IR-Spektrum (Abbildung 3 und Tabelle 1) von 1a. Die $\delta_{\text{Fe-CEN}}$ -Bande ist gegenüber $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nach größeren Wellenzahlen verschoben, da freie Elektronenpaare im koordinierten Cyanid bindungslockernd wirken [16]. Die Lage der Carbonylbande bei 1725 cm^{-1} zeigt, daß die Carbonylgruppe vom Metall nicht beeinflusst wird (Aceton: 1719 cm^{-1}).

Die ν_{CN} -, ν_{CO} - und $\delta_{\text{Fe-CEN}}$ -Banden von 1a sind typisch für alle hexakoordinierten, kationischen γ -Oxoisocyanid-Komplexe.

1.1.4 Reaktionen

Im wäßrig-methanolischem Medium dissoziiert 1a in $[\text{Fe}(\text{CNH})_6]^{2+}$ und BF_4^- . Das komplexe Kation kann als Reineckat gefällt werden

Abbildung 3: IR-Spektrum von $[M(CN-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_3)_6] (BF_4)_2$ $M = Fe(II), Ru(II), Os(II)$
 (fest in KBr) $1 \equiv \nu_{CNR}; 2 \equiv \nu_{C=O}; 3 \equiv \nu_{CH_3, CH_2}; 4 \equiv \nu_{BF_4}; 5 \equiv \delta_{M-C \equiv N}$

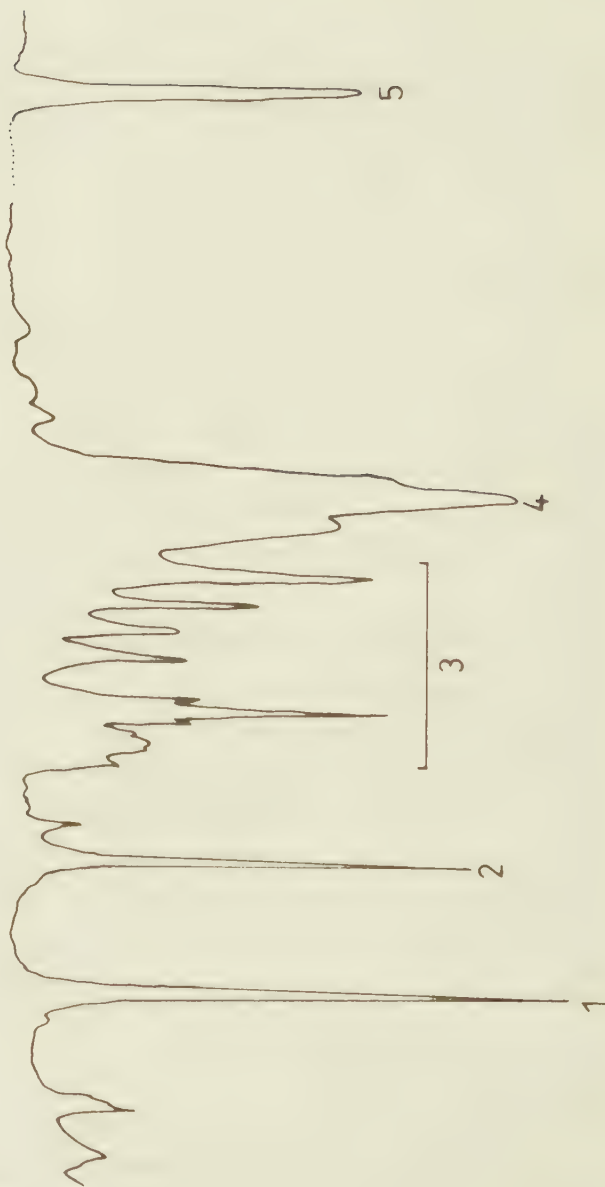


Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Verbindungen 1a - c

¹H-NMR-Daten (τ -Werte in ppm; Lösungsmittel CH₂Cl₂; internes TMS)

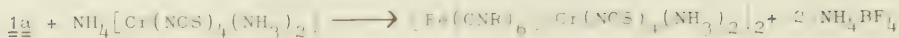
Verbindung	$\tau_{\text{-O-CH}_3}$	$\tau_{\text{-CH}_2^-}$	$\tau_{\text{C(CH}_3)_2}$
<u>1a</u>	7,82	6,97	8,38
<u>1b</u>	7,81	6,98	8,42
<u>1c</u>	7,82	6,96	8,40

IR-Absorptionen (in cm⁻¹; fest in KBr); [M(CN)₆]⁴⁻ zum Vergleich

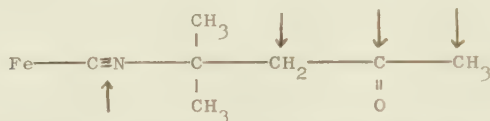
Zuordnung	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	M = Fe	M = Ru	M = Os
$\nu_{\text{C-H}}$	2994 w 2950 w 2890 w	2978 w 2935 w 2878 w	2975 w 2933 w 2878 w	- - -	- - -	- - -
ν_{CN}	2215 s -	2214 s -	2206 s -	2033 s 2021 s	2042 s 2027 s	2032 s -
$\nu_{\text{C=O}}$	1725 s	1720 s	1718 s	-	-	-
$\nu_{\text{BF}_4^-}$	1058 s, b	1055 s, b	1053 s, b	-	-	-
$\delta_{\text{M-CN}}$	580 s	555 s	554 s	585 s	549 s	552 s
δ_{CH_2}	1429 s	1423 s	1424 s	-	-	-
$\delta_{\text{CH}_3(\text{MeCO})}$	1374 s	1370 s	1368 s	-	-	-
$\delta_{\text{CH}(\text{CMe}_2)}$	1391 s 1351 s	1388 s 1348 s	1388 s 1348 s	- -	- -	- -

IR-Daten von [M(CN)₆]⁴⁻ vgl. Lit. [17]

(IR-Daten siehe experimenteller Teil):



Für den mehrfunktionellen Liganden in 1a ergeben sich mehrere Reaktionsmöglichkeiten, die natürlich auch miteinander konkurrieren können:



Da von allen γ -Oxoisocyanid-Komplexen 1a am bequemsten darzustellen ist, wurden alle Reaktionen nur an diesem Komplex durchgeführt.

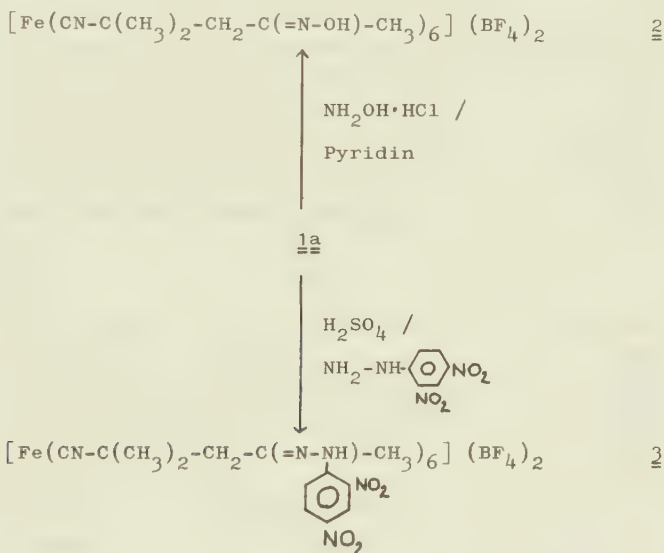
Angriff an der Isocyanofunktion

Von Isonitrilkomplexen sind zahlreiche Reaktionen mit nukleophilem Angriff am Isocyano-C-Atom bekannt [18], die z.B. zu Carbenkomplexen führen können. Die an das Eisen(II)-Kation koordinierte Isocyano-Gruppe ist durch die sperrigen, organischen Reste weitgehend abgeschirmt, sodaß sie durch die üblichen Agentien nicht angegriffen werden kann. So löst sich 1a unersetzt in Methanol und Äthanol; auch mit dem Azid-Ion oder Hydrazin, Amin oder Natriumborant bleibt die Isocyanogruppe erhalten.

Angriff an der Carbonylgruppe

Für 1a sind die für Ketone typischen Reaktionen zu erwarten. Ketone werden in der organischen Chemie meist als 2,4-Dinitrophenylhydrazone oder als Oxime identifiziert. Tatsächlich reagiert 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit allen sechs Ketogruppen von 1a unter

Bildung von 2 (IR, Analyse). Ebenso liefert die HOUBEN-PFANKUCHSche Oximierungsmethode [19] einen vollständig durchoximierten Komplex 2. Hierzu wurde 1a in Methylenchlorid mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und Pyridin umgesetzt; dieses System gilt als das stärkste Oximierungsmittel. 2 koordiniert Co^{2+} -Ionen (in Äthanol) unter Blaufärbung.



Aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 2) des Oxim- bzw. Hydrazonderivats geht hervor, daß die O_h -Symmetrie des Hexacyanoferrat-Oktaeders erhalten bleibt. Auch die Bindungsverhältnisse in der Umgebung des Metalls sind kaum verändert. Das ^1H -NMR-Signal der endständigen Methylgruppe ist beim Oxim nach höherem Feld verschoben. Das liegt wahrscheinlich daran, daß die $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ -Gruppe weniger elektronenziehend ist als die Keto-Funktion. Sonstige Verschiebungen der anderen Gruppen dürften durch das Lösungsmittel bedingt sein.

Tabelle 2

Spektroskopische Daten von 2 und 3 bzw. 1a

a) IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 2 und 3 [fest in KBr]

Zuordnung	<u>2</u>	<u>3</u>
$\nu_{\text{N-H}}$	-	3322 m
$\nu_{\text{O-H}}$	3240 s, b	-
$\nu_{\text{C-H}}(\text{Ar})$	-	3107 m
$\nu_{\text{C-H}}(\text{Alkyl})$	2985 m 2930 m 2878 sh	2982 m 2938 m 2878 m
ν_{CNR}	2198 vs	2192 vs
$\nu_{\text{C=N}}$	1648 m	1717 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	-	1516 ms
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	-	1333 s
ν_{BF_4}	1053 s, b	1056 s, b
$\delta_{\text{ONO}}(\text{NO}_2)$	-	833 m
$\delta_{\text{Fe-C}\equiv\text{N}}$	583 s	581 m

b) $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 2 und 1a (TMS als interner Standard, τ -Werte in ppm)

Verbindung	τ_{OH}	τ_{CH_2}	τ_{CH_3}	$\tau_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$
<u>2</u>	6,97	-	8,16	8,53
<u>1a</u>	-	6,97	7,82	8,38

Verbindung 2 wurde in DMSO, Verbindung 1a in CH_2Cl_2 aufgenommen.

Die Carbonylgruppe von 1a reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Hydrazinhydrat, mit tert. Butylamin und Glycinäthylesterhydrochlorid/Pyridin sowie nicht mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure. Auch ein geminales Dihalogenuid, das aus dem Keton mit Phosphorpentachlorid zugänglich sein sollte, ließ sich nicht isolieren. Mit LiAlH_4 und NaBH_4 gelang es nicht, den γ -Oxoisocyanidliganden zum γ -Hydroxyisocyanid zu reduzieren. Weder mit Hilfe der CLEMMENSEN-Reduktion noch der WOLFF-KISHNER-Reaktion kann man die Ketogruppe in 1a in eine Methylengruppe umwandeln. Bei diesen Versuchen wird stets die Ausgangsverbindung zurückerhalten oder es findet Zersetzung statt. Interessant erschien eine Ligand-Ligand-Aldolkondensation. Behandelt man 1a mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ oder $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$, so läßt sich die Ausgangsverbindung unzersetzt wieder isolieren. 1a löst sich in conc. HBF_4 unter Zersetzung im Verlauf von 3 Stunden (^1H -NMR-Spektrum), während mit conc. H_2SO_4 rasch vollständige Zersetzung eintritt.

Reaktionen mit Basen

Mit starken Basen (NaOH , KOH) in wäßrig, alkoholischem Medium entsteht Hexacyanoferrat (II) (Umkehrung der Bildung von 1a) :

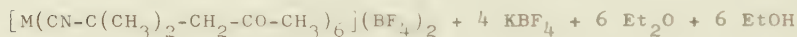
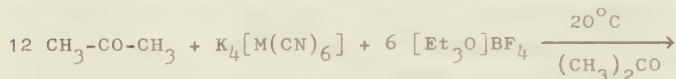


Löst man 1a in Methylenchlorid und gibt Aminoäthanol oder Äthylendiamin hinzu, so kann man keine SCHIFF'sche Basen isolieren. Mit Äthylendiamin könnte so eine intramolekulare Vernetzung zweier Liganden über die $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}-$ Gruppe stattfinden.

Stattdessen findet man die aminosäuren Salze des Hexacyanoferrats (II) $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{R}]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{R} = \text{NH}_2, \text{OH}$). Wahrscheinlich erfolgt hier der Angriff der nukleophilen Aminogruppe an der Methylen-Funktion des Liganden unter Abspaltung eines Protons und Bildung von Mesityloxid.

1.2 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)ruthenium(II)- und osmium(II)tetrafluoroborat

Auch die Hexacyanokomplexe von Ruthenium (II) und Osmium (II) $K_4[M(CN)_6]$ ($M = Os, Ru$) reagieren mit Aceton und Oxoniumsalz zu den hexakoordinierten, kationischen γ -Oxoisocyanid-Komplexen:



Aus den IR- und 1H -NMR-Daten (Tabelle 1) geht hervor, daß die Strukturen der Verbindungen $\underline{\underline{1a}}$ - $\underline{\underline{c}}$ identisch sind.

1.3 Umsetzungen von Hexacyanoferrat (II) mit verschiedenen Ketonen in Gegenwart von Lewisäuren

Die Umsetzung von Aceton mit Oxoniumsalz in Anwesenheit von Kaliumhexacyanoferrat (II) führte zum ersten Vertreter der γ -Oxoisocyanid-Komplexe. Es lag nahe, das am Aceton entwickelte Verfahren auf andere Ketone und $M(CN)_6$ -Einheiten zu übertragen ($M = \text{Übergangsmetall}$).

Im folgenden wird zunächst das Verhalten verschiedener Lewisäuren gegenüber Cyano-Komplexen sowie gegenüber organischen Carbonylverbindungen diskutiert.

1.3.1 Lewissäuren und Cyanokomplexe

In komplexen Übergangsmetallcyaniden zeigt der Stickstoff nukleophile Eigenschaften. So stellte HELDT [20] für einige Komplexe eine Reihe mit abnehmender Nukleophilie auf, die sich auf das Elektrophil $[\text{CPh}_3]^+$ bezieht:



Kaliumhexacyanoferrat (II) führt die Reihe an. Auch in der vorliegenden Arbeit erwies sich $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ als der reaktivste Komplex, womit sich die Vielfalt der gefundenen δ -Oxoisocyanid-Komplexe und ihre leichte Darstellung erklären lassen.

SHRIVER [21] stellte erstmals BF_3 -Addukte von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ des Typs $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CNBF}_3)_6]$ dar; andere Autoren berichten über $\text{Fe}(\text{CNH})_4(\text{CNBF}_3)_2$ [22] und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CNSbF}_3)_6]$ [23]. Weiterhin wurden Addukte der Lewissäuren BX_3 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$) und MF_4 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) mit verschiedenen Übergangsmetallcyaniden beschrieben [24].

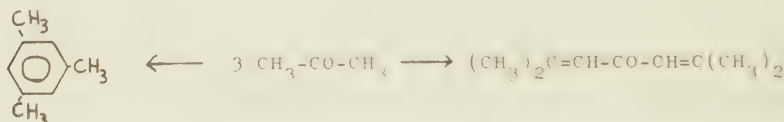
Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde niemals festgestellt, daß eine BF_3^- oder R^+ -Spezies eine Cyano-Funktion für die Reaktion mit Ketonen blockierte. Es soll an dieser Stelle schon erwähnt werden, daß bei der Reaktion von Lewissäuren mit anderen Cyano- und Pseudohalogenid-Komplexen Abspaltung von Pseudohalogenid und Bildung mehrkerniger Komplexe erfolgen kann.

1.3.2 Kondensationen von Carbonylverbindungen in Gegenwart von verschiedenen Lewissäuren

Ketone kondensieren im sauren Bereich mit sich selbst. Dieses Verhalten wurde erstmals beim Aceton festgestellt [25]:



Unter bestimmten Bedingungen können auch mehr als zwei Moleküle miteinander kondensieren. Z. B. können aus Aceton Phoron und Mesitylen erhalten werden.

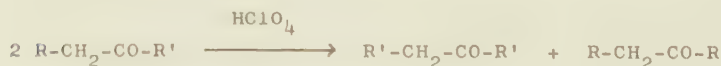


Die Kondensationen vom Mesityloxid-, Phoron- und Mesitylen-Typ gelten auch für andere Ketone, insbesondere auch für cyclische Ketone.

Neben diesen Kondensationen treten auch Nebenreaktionen auf. Ketone mit tertiärem oder quartärem Kohlenstoffatom können in Anwesenheit von Lewissäuren oder anderen starken Säuren nach den Prinzipien der WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung isomerisieren, z.B.:



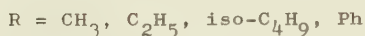
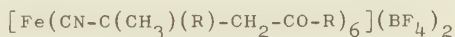
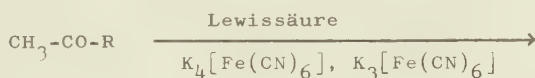
Durch Markierungsversuche an Di(tert.-butyl)keton konnte nachgewiesen werden, daß die Methylgruppen wandern [26]. Ferner ist bekannt, daß Ketone in Gegenwart starker Säuren in andere Ketone mit höherem und niedererem Molekulargewicht disproportionieren, z.B. [27]:



R= Me; R'= Et

Im allgemeinen kondensiert jedoch das Keton in Gegenwart von Säuren zum Mesityloxid-Typ, beim Aldehyd erfolgt "Crotonisierung" [28]. Diese Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. In der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele mit Lewissäuren als Kondensationsmittel bekannt.

Mit der vorliegenden Arbeit kann ein Beitrag zur Kondensation von Ketonen mit Lewissäuren geleistet werden, da die bei der Kondensation gebildeten Produkte mit $K_4[Fe(CN)_6]$ bzw. $K_3[Fe(CN)_6]$ abfangen und als γ -Oxoisocyanid-Komplexe isoliert werden können.



1.3.2.1 Aceton

Aceton und Trialkyloxoniumsalze

Das Verhalten von Oxoniumsalzen $[R_3O]BF_4$ ($R = Me, Et, n\text{-Propyl}$) als Kondensationsmittel wurde in der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht. Man findet immer Mesityloxid als Kondensationsprodukt des Acetons.

In Aceton löst sich $[Et_3O]BF_4$ klar auf, nach ca. 10 bis 20 Minuten wird die Lösung gelb, wird dann immer dunkler und nach einem

Tabelle 3a

Umsetzung von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ mit Ketonen in Gegenwart von
Lewissäuren

Keton	Lewissäure	γ -Oxoisocyanid-Komplex
Aceton*	$[R_3O]BF_4$ R =	
	Me, Et, n-Prop	<u>1a</u>
	BF_3OEt_2 ; conc. HBF_4	
Cyclohexanon*	$[Et_3O]BF_4$	<u>4</u>
Cyclopentanon	BF_3OEt_2 ; conc. HBF_4	<u>5</u> ⁺
Methyläthylketon	$[Et_3O]BF_4$	<u>6</u>
Isobutylmethylketon	conc. HBF_4	<u>7</u>
Acetophenon	conc. HBF_4	<u>8a</u>
Acetophenon	$[Et_3O]BF_4$	<u>8b</u>

* Diese Ketone wurden auch mit $K_4[Fe(CN)_6]$ umgesetzt unter Verwendung von conc. HBF_4 als Lewissäure.

⁺ Verbindung 5 wurde nur IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Tabelle 3b

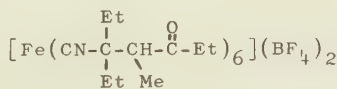
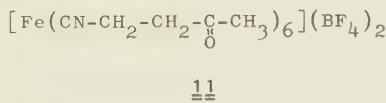
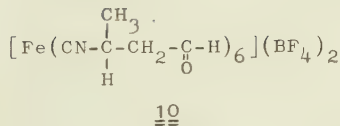
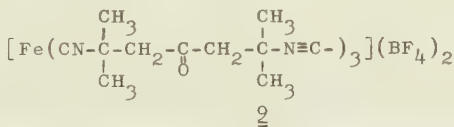
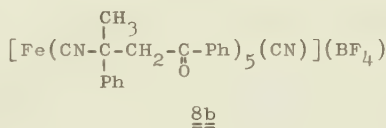
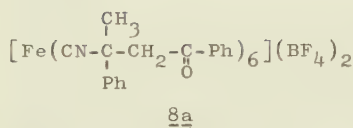
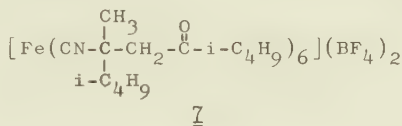
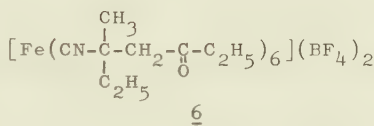
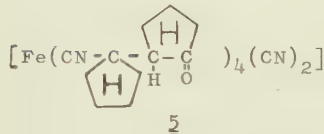
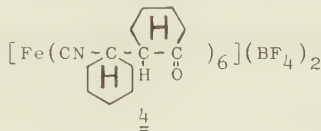
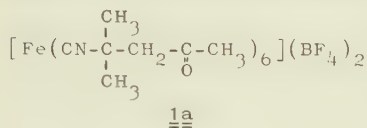
Umsetzung von $H_4[Fe(CN)_6]$ mit α - β -ungesättigten Carbonylverbindungen in Gegenwart von conc. HBF_4

⁺Nachweis mittels IR-Spektrum

α - β -ungesättigte Carbonylverbindung	γ -Oxoisocyanid-Komplex
Phoron	<u>9</u>
Crotonaldehyd	<u>10</u> ⁺
Vinylmethylketon	<u>11</u>

Tabelle 3c

Strukturformeln der dargestellten δ -Oxoisocyanid-Komplexe



Tag entsteht ein übelriechendes, teerartiges Produkt. Führt man die Reaktion mit $K_4[Fe(CN)_6]$ durch, dann bleibt die Lösung fast farblos: Das entstehende Mesityloxid wird unter Bildung von 1a sofort aus der Lösung entfernt.

In Wasser läßt sich das $[Et_3O]^+$ -Kation mit Kalignost abfangen, während es ohne Kationenfänger langsam gemäß folgender Gleichung zersetzt wird:



Mit anderen komplexen Anionen, z.B. $SbCl_6^-$, $FeCl_4^-$, $AlCl_4^-$ läßt sich das $[R_3O]^+$ -Kation stabilisieren. Bei chemischen Umsetzungen verhält es sich wie ein freies Alkylkation.

Mit $Na_4[Fe(CN)_6]$ konnte das leicht zersetzliche

$[Et_3O]_2[Fe(CN)_4(CNH)_2]$ isoliert werden [29,30].

Die Anwendungsbreite der Verwendung von Oxoniumsalzen als Kondensationsmittel wird nach einer von MEERWEIN aufgestellten Regel wie folgt eingeschränkt: Gesättigte Aldehyde und Ketone lassen sich am Sauerstoff nur alkylieren, wenn sie zur Nachbarschaft der CO-Gruppe eine tertiäre Alkylgruppe besitzen [31,32,33]. Dies bedeutet für die Kondensationsreaktionen, daß sich solche Carbonylverbindungen mit Oxoniumsalz nicht kondensieren lassen.

Aceton und andere Lewisäuren

Mit gasförmigen Bortrifluorid ist ein BF_3 -Aceton-Addukt bekannt [34,35]; auch ein Aceton-Addukt mit $SbCl_5$ soll stabil sein [36]. Bei $BF_3 \cdot OEt_2$ spricht man von "Kondensationsprodukten" ohne nähere Angaben [34].

Aufgrund der vorliegenden Untersuchungen konnte mit $BF_3 \cdot OEt_2$ wieder

Mesityloxid als Kondensationsprodukt nachgewiesen werden. Die stark gefärbten Lösungen von Aceton und Lewissäure entstehen dadurch, daß überschüssiges BF_3OEt_2 Zersetzungsreaktionen des Mesityloxids einleitet. Den gleichen Reaktionsablauf findet man, wenn man conc. HBF_4 oder SbCl_5 einsetzt.

1.3.2.2 Cyclische Ketone

Cyclohexanon hat keine Methylgruppe und kann folglich nur über eine Methylengruppe zum WALLACHSchen Keton 2-(1'-Cyclohexenyl)-Cyclohexanon kondensieren [37]. Hier wurde erstmals deutlich, daß die Lewissäure das Keton nur dann genügend schnell kondensieren kann, wenn beide ineinander gut löslich sind (Tabelle 4). So verläuft die Reaktion viel rascher, wenn anstelle von $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ die leicht lösliche conc. HBF_4 als Lewissäure eingesetzt wird.

Das gleiche gilt für Cyclopentanon; hier gelingt die Kondensation nur mit BF_3OEt_2 oder conc. HBF_4 .

TABELLE 4

Mischbarkeit der verwendeten Lewissäuren mit verschiedenen Ketonen

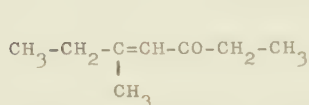
Keton	$[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$	BF_3OEt_2	conc. HBF_4
Aceton	+	+	+
Methyläthylketon	+	+	+
Isobutylmethylketon	u	+	+
Diäthylketon	u	+	+
Mesityloxid	+	+	+
Chloraceton	u	+	+
Bromaceton	u	+	+
Cyclopentanon	u	+	+
Cyclohexanon	+u	+	+
Acetophenon	+u	+	+

+ = gut löslich, +u = schlecht löslich, u = unlöslich.

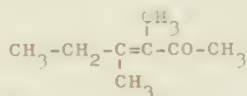
1.3.2.3 Methylketone

Methyläthylketon und Methylisobutylketon

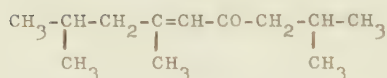
Diese Ketone können zwei verschiedene Kondensationsprodukte bilden, je nachdem ob die Kondensation an der Methylgruppe (1a, 2a) oder an der Methylengruppe (1b, 2b) erfolgt:



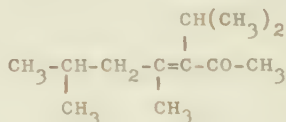
5-Methyl-4-hepten-3-on
(1a)



3,4-Dimethyl-3-hexen-2-on
(1b)



2,6,8-Trimethyl-5-nonen-4-on
(2a)



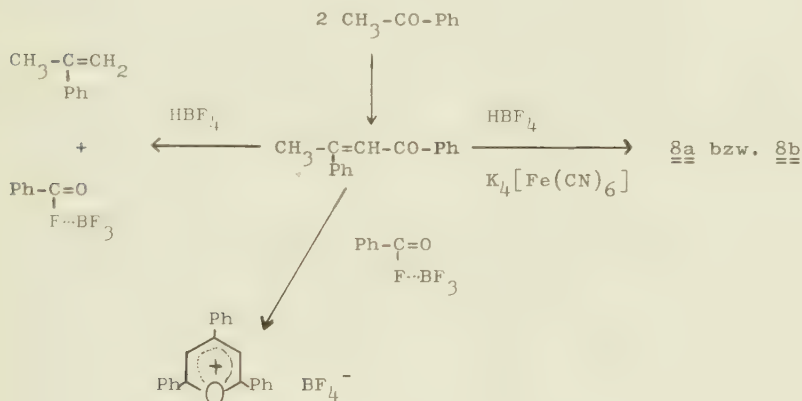
4,6-Dimethyl-3-isopropyl-3-hepten-2-on
(2b)

Man findet in beiden Fällen, daß nur die Methylgruppe unter Bildung von 1a bzw. 2a kondensiert (Tabelle 3a). Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Anti-LIEBENSchen Regel, wonach bei der Selbstkondensation unsymmetrische aliphatische Ketone immer an dem am wenigsten behinderten α -Kohlenstoffatom angreifen [38]. Bei der Selbstkondensation mit Halogenwasserstoffen [39, 40, 41] erfolgt die Verknüpfung ausschließlich über die Methylengruppe unter Bildung von 1b bzw. 2b. Während sich Methyläthylketon mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ohne weiteres kondensieren läßt, gelingt dies bei Methylisobutylketon nur mit conc. HBF_4 .

Acetophenon

Mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ bildet sich 8b, mit conc. HBF_4 8a (vgl. Tabelle 3a).

In beiden Fällen bildet sich der γ -Oxoisocyanid-Komplex über Dypnon.



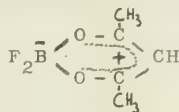
Bei der Reaktion sind höhere Temperaturen zu vermeiden, da sich sonst das Pyriliumsalz bildet, das schwer abtrennbar ist [42].

1.3.2.4 Gemische von Ketonen

Setzt man zwei verschiedene Ketone ein z.B. Aceton und Acetophenon, dann kondensiert mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ nur Aceton genügend schnell. Man findet weder Überkreuzkondensate noch Dypnon; es entsteht ausschließlich Mesityloxid (vgl. Tabelle 3a).

1.3.2.5 Diketone

Bei β -Diketonen kann man $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Lewisäure nicht einsetzen, da sich ein BF_2 -Komplex bildet [43]:



1.3.2.6 Aldehyde

Aldehyde konnten mit Lewissäuren nicht kondensiert werden, da sie viel reaktiver als Ketone sind. So wird Acetaldehyd mit Oxoniumsalz sofort zu einem schwarzen Harz polymerisiert. n-Butyraldehyd bildet mit conc. HBF_4 oder $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ stets ein braunes Harz, aus dem kein δ -Oxoisocyanid-Komplex isoliert werden konnte. n-Butanal soll bei -50°C dimerisieren [34]. Wahrscheinlich polymerisiert das Dimere unter den angewandten Bedingungen.

1.3.3 Zur experimentellen Methode und ergänzende Bemerkungen

Man rührt das Keton im Eintopfverfahren zusammen mit der Lewisäure und dem komplexen Übergangsmetallcyanid bei Raumtemperatur. Bei niedriger Reaktionstemperatur (20°C) können Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden.

Ein δ -Oxoisocyanid-Komplex kann nur dann entstehen- ausgehend vom Keton-, wenn

- 1) das Keton und die Lewisäure eine homogene Lösung bilden (Tabelle 4)
- 2) das Keton in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine Methyl- oder Methylengruppe besitzt
- 3) das Keton keine störenden funktionellen Gruppen (z.B. die Pyridylgruppe) besitzt.

1.4 Umsetzung von Hexacyanoferrat(II) mit α - β -ungesättigten Carbonylverbindungen

Für die Darstellung von γ -Oxoisocyanid-Komplexen erwies sich die Umsetzung von α - β -ungesättigten Carbonylverbindungen und $H_4[Fe(CN)_6]$ mit conc. HBF_4 im alkoholischen Medium bei Raumtemperatur als besonders geeignet. Diese Methode kann prinzipiell immer dann angewandt werden, wenn der normale Weg Carbonylverbindung/Lewisäure nicht zum gewünschten γ -Oxoisocyanid-Komplex führt. Dies ist bei Aldehyden der Fall (z.B. Acetaldehyd), die mit Lewisäuren leicht polymerisieren.

Als α - β -ungesättigte Carbonylverbindungen wurden Mesityloxid, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon (reaktive Doppelbindung) und Phoron eingesetzt (vgl. Tabelle 3b). Bei diesen Umsetzungen muß streng darauf geachtet werden, daß die Lewisäure vorsichtig zugegeben wird, da die Verbindungen sonst zu schwarzen Harzen polymerisieren.

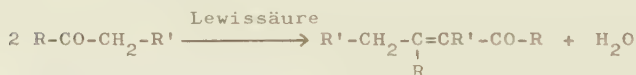
Ferner wurde versucht, andere Doppelbindungssysteme wie Acrylsäureester, Vinyläthyläther und Styrol in alkoholischer Lösung in Gegenwart von conc. HBF_4 an $H_4Fe(CN)_6$ anzulagern. In diesen Fällen konnte eine Alkylierung am koordinierten Cyanid nicht beobachtet werden.

A.v.BAEYER und V.VILLIGER beschrieben bereits 1901 in ihrer Arbeit "Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs" [44] Reaktionen

von komplexen Übergangsmetallcyaniden mit α - β -ungesättigten Ketonen sowie Epoxiden. Die Wiederholung dieser Versuche ergab, daß sich unter den von A.v.BAEYER beschriebenen Bedingungen keine γ -Oxo-isocyanid-Komplexe bilden.

1.5 Reaktionsweg

Das Keton wird durch die Lewissäure über eine Aldolreaktion unter Wasseraustritt zur entsprechenden α - β -ungesättigten Carbonylverbindung kondensiert, z.B.:



R= CH₃, C₂H₅, iso-C₄H₉, Ph

Wie ¹H-NMR-Untersuchungen zeigten, erfolgt bei Methylketonen (R'= H) die Verknüpfung immer über die Methylgruppe.

Das Kondensationswasser zersetzt die Lewissäure [R₃O]BF₄ (R= Me, Et, n-Propyl) unter Bildung von HBF₄:



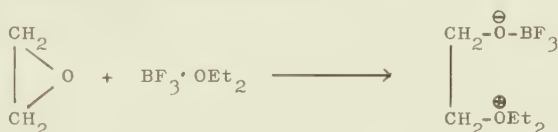
Die entstandene HBF₄ kann nun wiederum das Ausgangsketon zu einer α - β -ungesättigten Carbonylverbindung kondensieren, wie in zahlreichen Beispielen mit conc. HBF₄ gezeigt werden konnte (vgl. Tabelle 3b).

Aber nicht nur das Kondensationswasser, sondern auch das Kristallwasser des K₄[Fe(CN)₆]·3 H₂O können [R₃O]BF₄ gemäß obiger Gleichung zersetzen. Gibt man z.B. Cyanokomplex/Oxoniumsalz im Ver-

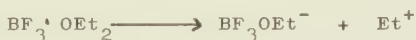
hältnis 1:4 statt 1:9 zusammen, dann isoliert man nur $H_4[Fe(CN)_6]$, welche durch Protonierung des Cyanokomplexes mit HBF_4 entsteht. Gibt man kristallwasserfreies $K_4[Fe(CN)_6]$ dazu, dann bildet sich ebenfalls zunächst $H_4[Fe(CN)_6]$; hier entsteht HBF_4 aus dem Kondensationswasser.

Setzt man die Lewisäure $BF_3 \cdot OEt_2$ ein, so tritt keine direkte Zersetzung mit dem Kristall- bzw. Kondensationswasser ein. In Gegenwart von Ketonen bildet sich nur das BF_4^- -Ion; man findet keine BF_3OH^- -Spezies.

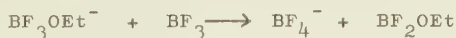
Nach MEERWEIN [45] reagiert $BF_3 \cdot OEt_2$ mit Äthylenoxid unter Spaltung der B-O-Bindung:



Nach GREENWOOD [46] ist $BF_3 \cdot OEt_2$ bei Raumtemperatur zu 7% gemäß

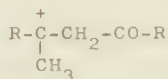


dissoziiert. Mit der CO-Gruppe der Ketone scheint $BF_3 \cdot OEt_2$ gemäß diesem Dissoziationsgleichgewicht zu reagieren und die Carbo-nylverbindung wie ein Oxoniumsalz zu kondensieren. Das BF_4^- -Anion kann sich wie folgt bilden: $BF_3 \cdot OEt_2 \longrightarrow BF_3 + OEt_2$



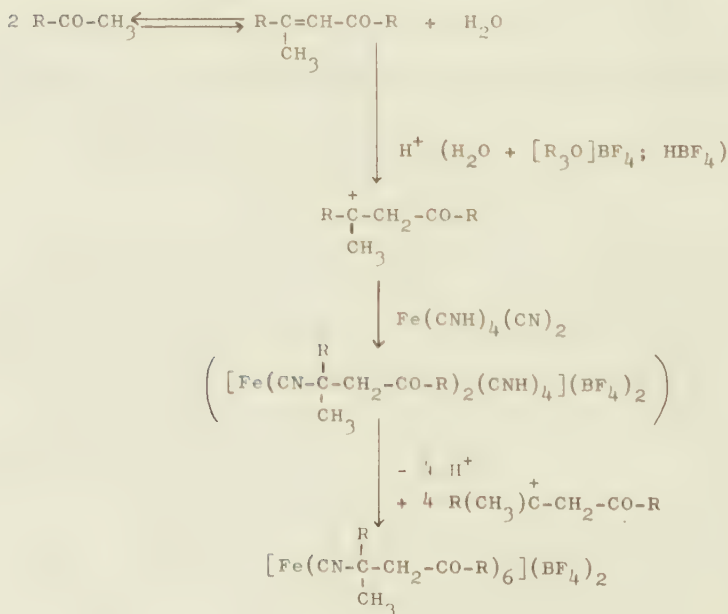
Aus kinetischen Untersuchungen [47] ist bekannt, daß $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als BF_3 -Lieferant dienen kann, das für die Zersetzung des BF_3OEt^- -Anions unbedingt nötig ist.

Die α - β -ungesättigte Carbonylverbindung wird durch HBF_4 protoniert (MARKOWNIKOFF-Addition); man kann annehmen, daß sich das entstehende Carbonium-Ion

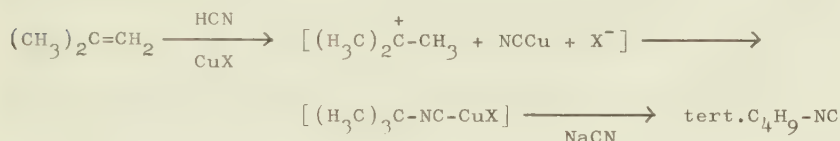


zunächst an $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNH})_4$ addiert. So wurde gefunden, daß $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNH})_4$ für BF_3 -Moleküle noch zwei nukleophile Zentren am Cyano-Stickstoff besitzt [22]. Deprotonierung und weitere Alkylierung führt schließlich zum Hexaisocyanid-Komplex.

Reaktionsschema



Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Alkylierung von Hexacyano-
ferrat (II) vor allem mit solchen Alkylierungsmitteln erfolgt, die
leicht Carbonium-Ionen bilden, wie Benzylhalogenide [8, 20] oder
die hier untersuchten α - β -ungesättigten Carbonylverbindungen.
So gelang es S.OTSUKA et. al. die Darstellung von tertiären Alkyl-
isonitrilen aus Olefinen und Blausäure in Gegenwart von Kupfer-
halogeniden [48]:



In unserem Fall ist die Abspaltung des intakten δ -Oxoisocyanids
wegen der Anwesenheit der aktivierten β -Methylengruppe nicht
möglich.

1.6 Spektroskopische Daten und Bindungsverhältnisse

Alle Komplexe (vgl. Tab.3a,3b) sind feste, farblose Verbindungen,
die in Methylenchlorid hervorragend löslich sind. Sie haben salz-
artigen Charakter, da die BF_4^- -Banden die gleiche Lage haben wie
in anderen ionischen Verbindungen mit BF_4^- -Anionen [49].

In den folgenden Abschnitten werden die IR- sowie ^1H - und ^{14}N -NMR-
Spektren im Hinblick auf die Struktur- und Bindungsverhältnisse
diskutiert.

1.6.1 Infrarot-Spektren

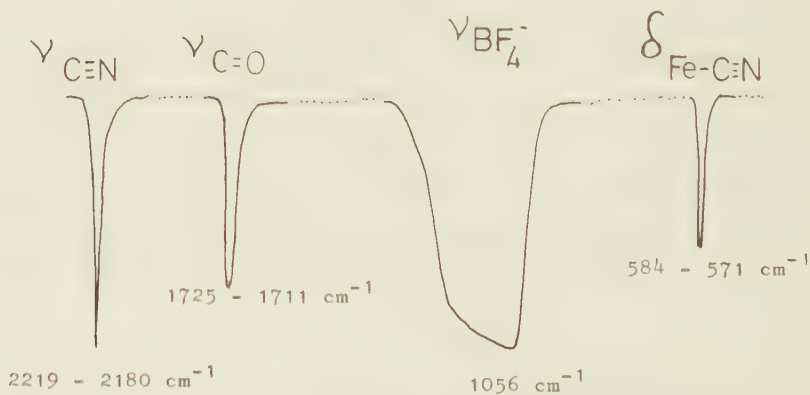
Abbildung 4 zeigt die charakteristischen IR-Absorptionen der

kationischen, hexakoordinierten γ -Oxoisocyanid-Komplexe. Da nur eine $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ - und eine $\delta_{\text{Fe}-\text{CN}}$ -Bande [23] auftritt, wird die O_h -Symmetrie des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oktaeders durch die Ansiedelung der voluminösen γ -Oxocarbonium-Ionen nicht gestört (Tabelle 6).

Aufgrund der Bandenlage der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Schwingung bei 2200 cm^{-1} scheinen die gleichen Bindungsverhältnisse wie in anderen kationischen, hexakoordinierten Isocyanidkomplexen mit Metallen höherer Oxidationsstufen vorzuliegen. Der Isonitrilligand tritt hier als σ -Donator auf, der π -Bindungsanteil ist relativ gering. Die gelegentliche Erniedrigung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bande rührt wahrscheinlich nicht von

Abbildung 4

Charakteristische Bandenbereiche im IR-Spektrum eines hexakoordinierten, kationischen γ -Oxoisocyanid-Komplexes



Metall- π -Rückbindungsanteilen her, sondern ist auf sterische und elektronische Effekte der Substituenten des α -Kohlenstoffatoms des Liganden zurückzuführen. Die $\nu_{C=O}$ -Bande tritt bei etwa gleichen Wellenzahlen wie im Ausgangsketon auf (vgl. Tabelle 5). Die Substitution der Methyl- oder Methylengruppe durch den Fe-CN-C(R')(R)-Rest hat somit keinen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse der Carbonylgruppe. Die Komplexe 8b und 5 des Typs $[\text{Fe}(\text{CN-R})_5\text{CN}]^+$ bzw. $\text{Fe}(\text{CN-R})_4(\text{CN})_2$ zeigen erwartungsgemäß eine zusätzliche $\nu_{C\equiv N}$ -Schwingung des Cyanids. Bei γ -Oxo-isocyanidliganden mit endständiger CH_3 -CO-Gruppe (1a, 1b, 1c, 11) findet man die für Methylketone typische $\delta_{\text{CH}_3\text{-CO}}$ -Schwingung bei 1170 bzw. 535 cm^{-1} .

Tabelle 5

Vergleich der $\nu_{C=O}$ -Schwingung im Komplex und im freien Keton (IR-Absorptionen in cm^{-1} ; Komplexe fest in KBr; freies Keton flüssig [50]; Intensität s)

Isonitril-Komplex	$\nu_{C=O}$ (Ausgangsketon)	$\nu_{C=O}$ (Komplex)
<u>1a</u>	1719	1725
<u>6</u>	1720	1720
<u>7</u>	1720	1712
<u>8a</u>	1692	1688
<u>8b</u>	1692	1690
<u>4</u>	1710	1711
<u>5</u>	1772	1736
<u>13</u>	1717	1712
<u>10</u>	-	1721
<u>9</u>	-	1721
<u>11</u>	-	1715

Tabelle 6

IR-Absorptionen kationischer δ -Oxoisocyanid-Komplexe
(fest in KBr, Intensität vs)

Isonitril-Komplex $\gamma_{(\text{CN})}[\text{Fe}-\text{CN}-\overset{\cdot}{\text{C}}]$	$\delta_{(\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N})}$	$\delta_{(-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_3)}$	$[\text{FeCN}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_3]$
<u>1a</u>	2215	580	1152
<u>6</u>	2205	588; 572	1148
<u>7</u>	2200	586	1148
<u>8a</u>	2204	580	1155
<u>8b</u>	2185 2120 $[\text{CN}]^-$	583	1158
<u>4</u>	2190	570	-
<u>5</u>	2157 2117 $[\text{CN}]^-$	572	-
<u>13</u>	2193	584	-
<u>10</u>	2190	577	1140
<u>9</u>	2180	576	1153
<u>11</u>	2219	571	-

$[\text{Fe}(\text{CNR})_6]X_2$				
R	X			
CH_3	$[\text{ClO}_4]^-$	2235	575	Lit.: [22]
C_2H_5	$[\text{ClO}_4]^-$	2220	578	Lit.: [22]
Ph-CH_2	$[\text{Br}]^-$	2220	-	Lit.: [54]

Die Banden bei 1150 cm^{-1} kann man der $\delta_{-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3}$ -Schwingung zuordnen. Die Schwingung für eine tertiäre Butylgruppe liegt bei 1193 cm^{-1} [51].

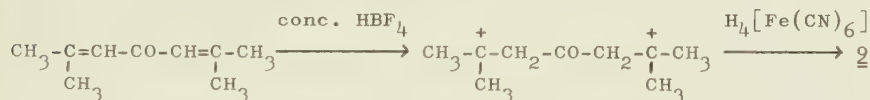
Die Struktur des bei der Umsetzung von Phoron mit $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNH})_4$ in Anwesenheit von conc. HBF_4 entstandenen γ -Oxoisocyanid-Komplexes kann mit Hilfe des IR-Spektrums aufgeklärt werden. Der folgende Vergleich zeigt deutlich die für die $(\text{Fe}-\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CO})$ -Gruppe charakteristischen IR-Absorptionen.

IR-Banden (cm^{-1}) von 1a und 2 (fest in KBr)

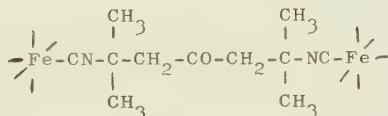
Komplex

<u>2</u>	1385	1367	1340	1260	1225	1155
<u>1a</u>	1388	1370	1347	1278	1231	1150

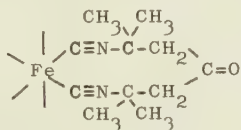
Phoron bildet ein Dicarbonium-Kation, das an zwei Cyano-Gruppen angreifen kann:



Vermutlich erfolgt die Bindung des Phorondikations an zwei Cyanidgruppen intermolekular, entsprechend



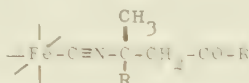
Eine intramolekulare Verknüpfung würde einen sterisch sehr ungünstigen zehngliedrigen Ring geben:



1.6.2 Kernresonanzspektren

^1H -NMR-Spektren

Da die γ -Oxoisocyanid-Komplexe in Methylenchlorid gut löslich sind, lassen sich von allen Verbindungen ausgezeichnete Spektren anfertigen (Abbildungen 2 und 5). Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß Methylketone unter den genannten Reaktionsbedingungen stets über die Methylgruppe kondensieren, auch wenn gleichzeitig eine Methylengruppe vorhanden ist (Tabelle 7). Die Intensitäten der Methyl- und Methylsignale in 6, 7, 8a und 11 verhalten sich stets wie zwei zu drei, d.h. die Komplexe enthalten stets die Gruppierung



So kann man das ^1H -NMR-Spektrum als Indikator für die "Isomerenreinheit" auffassen.

Besonders eindeutige ^1H -NMR-Spektren zeigen Verbindung 1a und 11 (vgl. Abbildung 2 und 5). Die Signale der $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ -Gruppe weisen für beide Verbindungen fast die gleichen τ -Werte auf, d.h. die $\text{Fe}-\text{CN}-\text{CX}_2$ -Gruppe ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}$) hat keinen Einfluß auf die Elektrotabelle 7

^1H -NMR-Spektren hexakoordinierter, kationischer γ -Oxoisocyanid-Komplexe

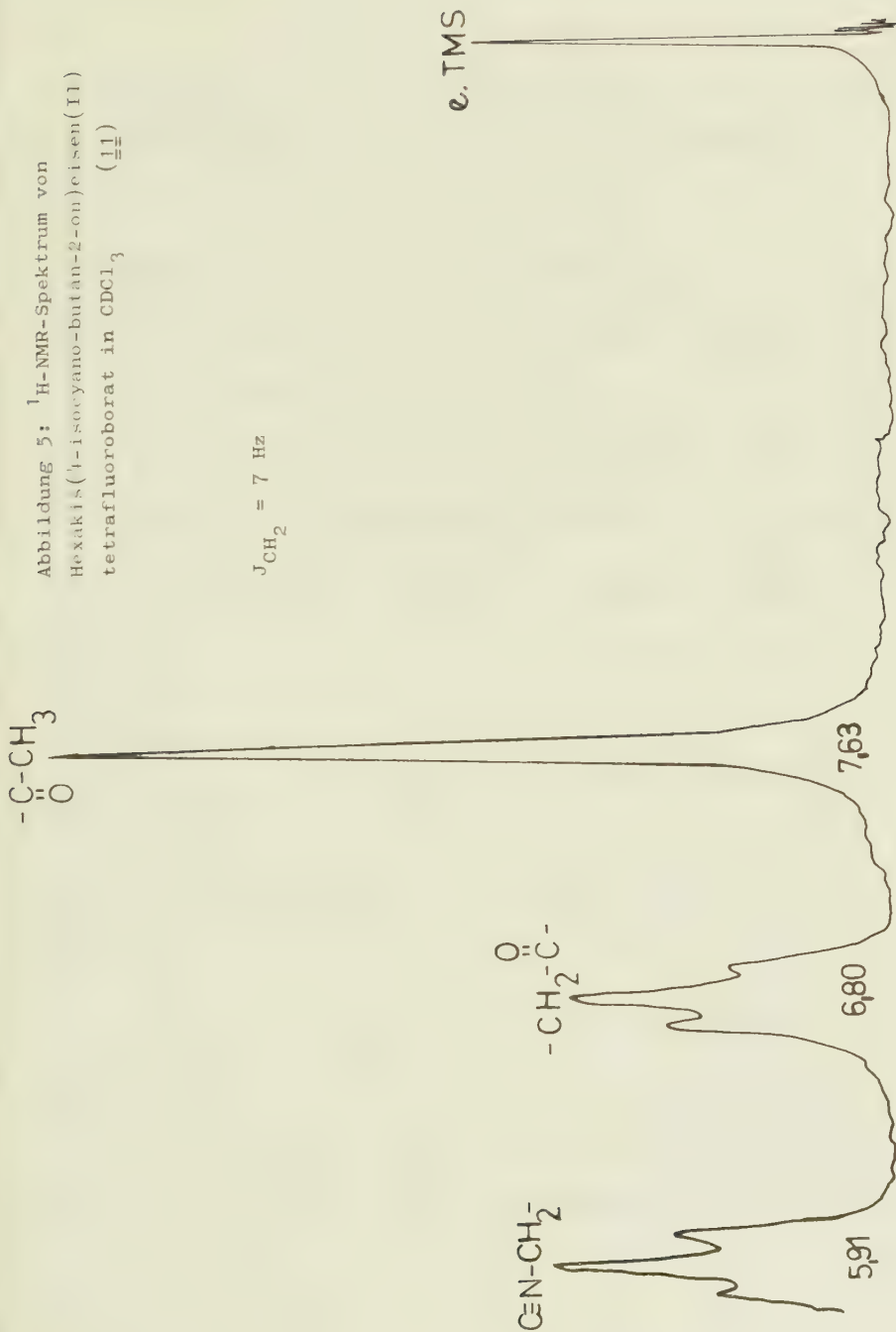
τ -Werte in ppm, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , TMS als externer Standard

γ -Oxoisocyanid-Komplex	$\tau_{\text{CH}_3} (\text{FeCN}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-)$	$\tau_{\text{CH}_2} (\text{FeCN}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-)$
<u>1a</u>	8,38 8,29*	6,97 6,83*
<u>6</u>	8,42 8,37*	6,99 6,87*
<u>7</u>	8,27*	6,79*
<u>8a</u>	8,17*	6,02*
<u>11</u>	-	6,80*

* TMS als interner Standard

Abbildung 5: ^1H -NMR-Spektrum von
 Hexakis(1-isocyano-but an-2-on)eisen(II)
 tetrafluorborat in CDCl_3 (II)

$$J_{\text{CH}_2} = 7 \text{ Hz}$$



nendichte der Methylen- und Methylprotonen. Die Aufspaltung der Methylensignale der Verbindung 11 beträgt 7 Hz und entspricht dem Wert der Kopplungskonstante für vicinale aliphatische Protonen [52]. Wie schon bei den IR-Spektren erwähnt, bestätigen auch die NMR-Spektren, daß in den Komplexen äquivalente Isonitrilliganden vorliegen. Die voluminösen organischen Reste der Liganden behindern sich gegenseitig nicht. Die τ_{CH_3} ($\text{CH}_3\text{-CO-}$)-Werte weichen nur wenig von denen der freien Ketone ab (τ_{CH_3} Aceton = 7,83). Wie Tabelle 7 zeigt liegen die τ -Werte der Methyl- und Methylen-signale stets um $\tau_{\text{CH}_3} = 8,3$ ppm und um $\tau_{\text{CH}_2} = 6,8$ ppm. Die anderen organischen Reste haben nur geringen Einfluß auf die Lage der CH_3 - bzw. CH_2 -Signale. τ_{CH_3} entspricht dem Wert für eine reine tertiäre Butylgruppe. Der τ -Wert 6,02 ppm für die Methylengruppe in 8a erscheint bei tieferem Feld und fällt deutlich aus der Reihe. Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine magnetische Anisotropie, da der Phenylkern an der Benzoylgruppe mit der benachbarten Methylen-gruppe leicht in Wechselwirkung treten kann. Das Methylsignal in 8a spaltet dreifach auf. Die Aufspaltung be-trägt 3,5 Hz. Dieser Wert stimmt mit dem überein, den man auch im freien tertiären Butylisocyanid beobachtet [53]. Auch in PhCH_2NC [54] und Methylisonitril [53] findet man ein Triplett der Methylen-bzw. Methylprotonen. Es handelt sich hierbei um eine $^1\text{N-}^1\text{H}$ -langstrecke π -Kopplung. Durch Komplexbildung wird jedoch bei diesen Isonitrilen die Kopplung aufgehoben [7, 8]. Verbindung 1 weist zwischen $\tau = 7,0$ und 9,0 ppm wenig strukturierte Signale auf [55]. Besonders herausragende Peaks kommen bei 7,1 , 7,67, 8,22 und 8,37 ppm. Diese "Unschärfe" ist wahrscheinlich auf Umklappvorgänge

innerhalb des Cyclohexyl-Restes zurückzuführen, wie sie beim reinen Cyclohexan bekannt sind (Ringinversion, dynamische Effekte).

^{14}N -NMR-Spektren

Abbildung 6 zeigt ein typisches ^{14}N -NMR-Spektrum. Bei allen untersuchten Verbindungen findet man nur ein scharfes Signal, das wieder auf die hohe Symmetrie hinweist.

Für den Hexamethylisonitril-Komplex $[\text{Fe}(\text{CN-CH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde $\delta_{\text{NO}_3} = + 212 \text{ ppm}$ gefunden [15]. Wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist, absorbieren γ -Oxoisocyanid-Komplexe zwischen + 163 und + 181 ppm, also bei wesentlich tieferem Feld. Folglich ist die negative Ladung am Stickstoff höher [15, 56] als in $[\text{Fe}(\text{CN-CH}_3)_6]^{2+}$.

TABELLE 8

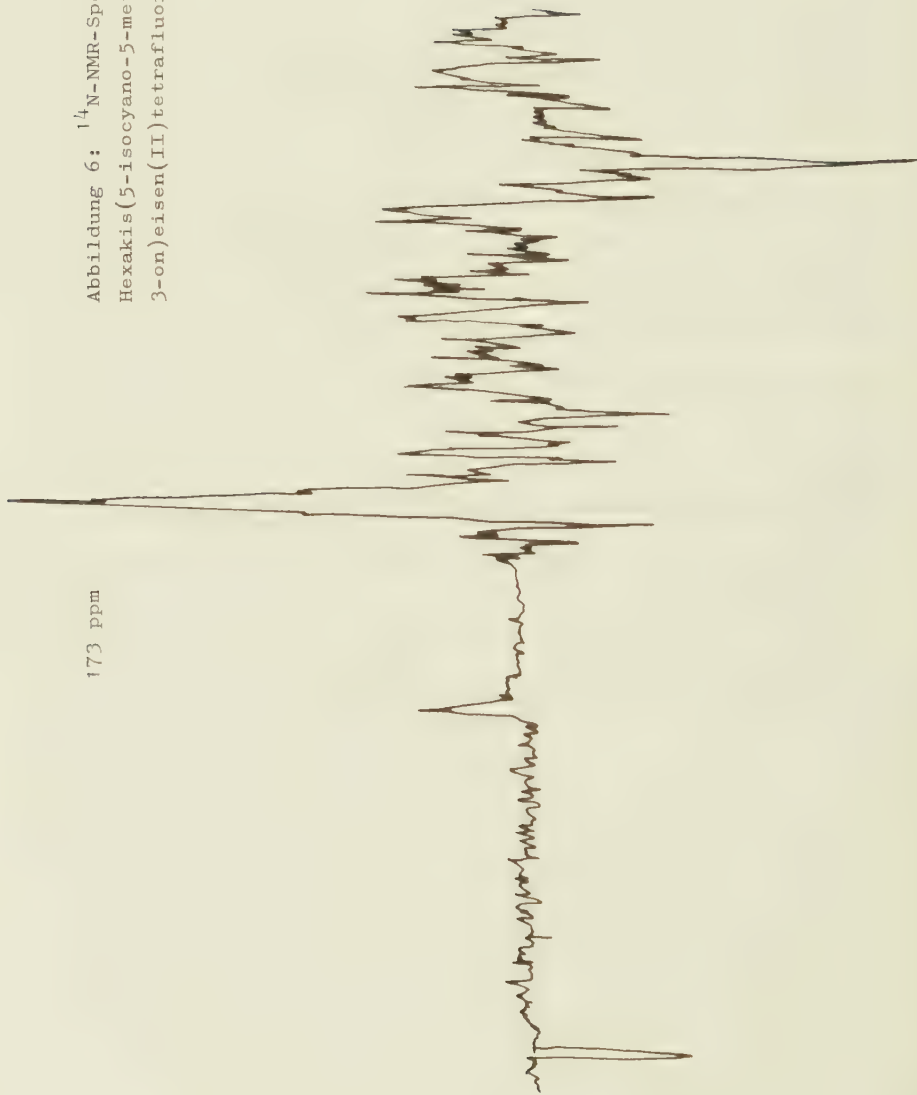
^{14}N -NMR-Spektren hexakoordinierter, kationischer γ -Oxoisocyanid-Komplexe

(Lösungsmittel CH_2Cl_2 ; gesättigte, wäßrige Lösung von NaNO_3 als Standard)

γ -Oxoisocyanid-Komplex	$\delta_{(\text{NaNO}_3)}$ in ppm
<u>11</u>	+ 181
<u>1a</u>	+ 169
<u>4</u>	+ 169
<u>6</u>	+ 173
<u>8a</u>	+ 175
<u>7</u>	+ 163

173 ppm

Abbildung 6: ^{14}N -NMR-Spektrum von
Hexakis(5-isocyano-5-methyl-heptan-
3-on)eisen(II) tetrafluorborat in CH_2Cl_2



Die Variation der $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$ -Gruppe beeinflusst die Lage der ^1H -NMR-Signale nicht. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den ^{14}N -NMR-Spektren wieder. Sind die geminalen Gruppen gleich, dann kommen die Signale bei fast gleichem Feld (Verbindung 1a und 4). Bei unsymmetrischer Substitution des α -Kohlenstoffs, hängt es davon ab, welches die stärker schiebende Gruppe ist. Die Äthyl- und die Phenylgruppe schieben ungefähr gleich gut, die Isobutylgruppe am stärksten. Demzufolge führt das Signal der Verbindung 7 die Reihe vom tiefen Feld her an, die Verbindung 11 beendet sie. In Verbindung 11 sind die geminalen Methylgruppen der Verbindung 1a durch Wasserstoff ersetzt, der keinen +I-Effekt hat. Ist die $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2$ -Gruppe auch durch Wasserstoff ersetzt, so wandert das Signal aus den gleichen Gründen nach +212 ppm.

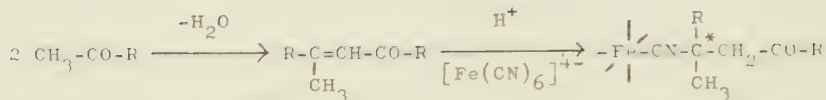
Man kann folgende Reihe abnehmenden +I-Effektes der organischen Reste am α -Kohlenstoffatom der γ -Oxoisocyanid-Komplexe aufstellen:



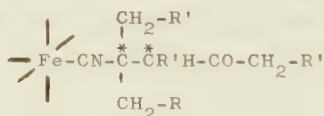
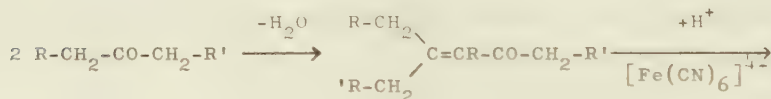
Inwieweit π -Rückbindungseffekte eine Rolle spielen, kann nicht eindeutig festgestellt werden.

1.6.3 Chiralität der Liganden

Die bei der Aldolkondensation mit Lewissäuren entstehenden α - β -ungesättigten Carbonylverbindungen werden nach anschließender Protonierung an den $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Oktaeder addiert. Dabei entsteht je nach der Struktur der Carbonylverbindung am α -, am β - oder am α - und am β -Kohlenstoffatom ein chirales Zentrum.



Bei den Verbindungen 6, 7, 8a, 8b und 10 wird am α -Kohlenstoffatom, bei 4, 5 und 12 das β -Kohlenstoffatom chiral. Mit unsymmetrischen Alkylketonen entsteht sowohl am α - als auch am β -Kohlenstoffatom ein Asymmetriezentrum, z.B.:



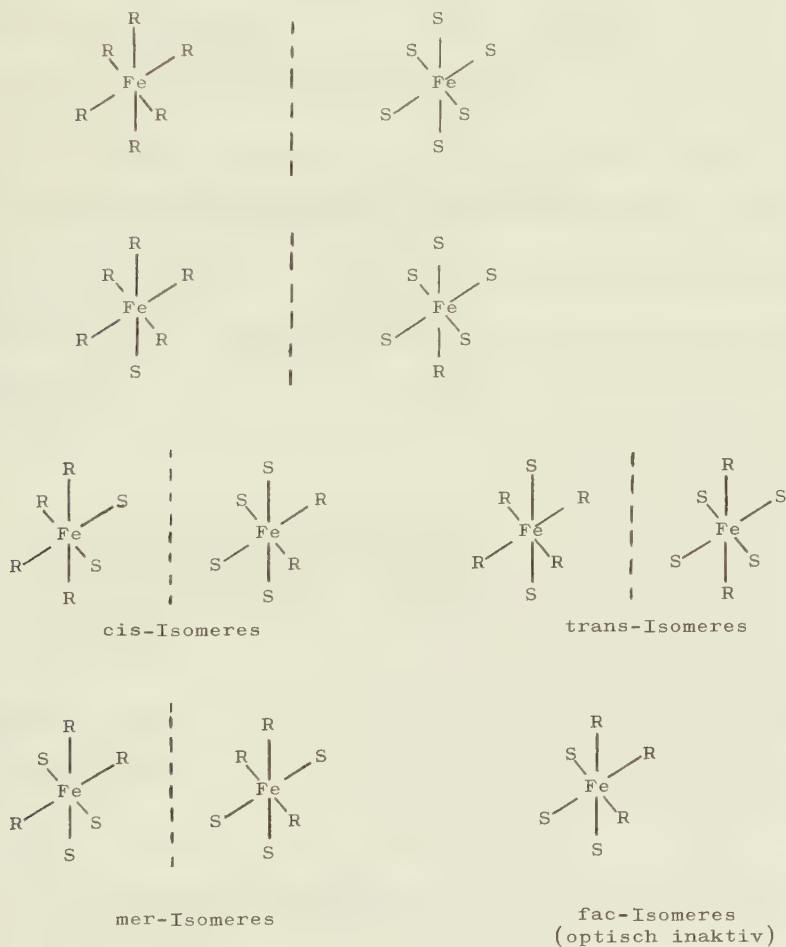
In Abbildung 7 sind die möglichen optischen Isomeren eines oktaedrischen Komplexes aufgezeigt, dessen Liganden ein Asymmetriezentrum besitzen. Es ergeben sich fünf Enantiomerenpaare und ein optisch inaktives Isomeres (fac). Ob bestimmte Enantiomerenpaare oder die meso-Form bevorzugt werden, konnte nicht festgestellt werden.

Die Diastereomeren oktaedrischer Komplexe mit drei zweizähligen, chiralen Liganden (z.B. 1,2 Diaminopropan) unterscheiden sich in ihrer Stabilität [58].

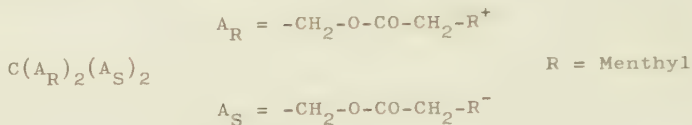
Der fac-Form in oktaedrischen Komplexen (sechszählige Drehspiegelachse !) läßt sich die tetraedrische, optisch inaktive Kohlen-

Abbildung 7

Mögliche Diastereoisomere bei oktaedrischen Komplexen mit sechs chiralen Liganden



stoffverbindung mit einer vierzähligen Drehspiegelachse [57] an die Seite stellen.

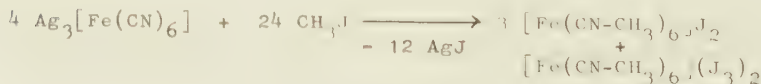


Die Chiralität der Liganden sollte sich in den 1H -NMR-Spektren äußern. Es ist bekannt, daß asymmetrische Kohlenstoffatome die magnetische Äquivalenz benachbarter Protonen oder Protonengruppen aufheben [52]. Daher sollte man bei den Verbindungen 6, 7, 8a, 8b und 10 eine Aufspaltung der Signale der diastereotopen Methylenprotonen, in der Verbindung 4 eine Nichtäquivalenz der C-gebundenen Methylengruppen beobachten. Man findet aber nur bei Verbindung 4 eine sehr kleine Aufspaltung von 0,15 ppm.

1.7 Umsetzung von Hexacyanoferrat (III) und anderen Cyanokomplexen mit Ketonen in Gegenwart von Lewissäuren

1.7.1 Umsetzung mit Kaliumhexacyanoferrat (III)

Kationische Komplexe des Typs $[Fe(CN-R)_6]^{3+}$ (R= organischer Rest) sind bisher unbekannt. Eisen (III) wird bei der Alkylierung mit Methyljodid zu Eisen (II) reduziert [10]:

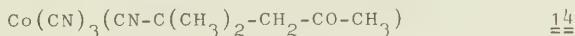


Die Reaktion von $K_3[Fe(CN)_6]$ mit Methylfluorsulfonat liefert den Pentamethylisocyanid-Komplex $[Fe(CN)(CNCH_3)_5](SO_3F)_2$. Nach semiempirischen MO-Berechnungen [59] würde für den Komplex

$[\text{Fe}(\text{CN-R})_6]^{3+}$ der Grundzustand ein "charge-transfer"-Zustand sein. Für den Isocyanidliganden wurde $\chi_{\text{opt}} = 2,2$, für das Fe(III)-Ion $\chi_{\text{opt}} = 2,1$ berechnet (χ_{opt} = optische Elektronegativität). Isoelektronische Komplexe vom Typ $[\text{Mn}(\text{CN-R})_6]^{2+}$ sind jedoch bekannt. Aber die berechnete positive Ladung am Metall ist für Fe(III)-Komplexe geringer als bei Mn(II)-Komplexen, d.h. die reduzierende Wirkung des Isonitrils ist beim Eisen(III)-Komplex größer als beim Mn(II)-Komplex. Daher ist die Existenz von Eisenisonitril-Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{CN-R})_6]^{3+}$ unwahrscheinlich. Aufgrund derartiger theoretischer Überlegungen konnte man auch keine Eisen(III)- γ -Oxoisocyanid-Komplexe erwarten. Bei allen Reaktionen, die mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ durchgeführt wurden, entstanden die gleichen Komplexe wie mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Tabelle 3a)

1.7.2 Umsetzung mit Kaliumhexacyanocobaltat (III) und anderen komplexen Übergangsmetallcyaniden

Unter den milden Bedingungen der Oxoniumsalzmethode sollte $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ebenso leicht wie das isoelektronische $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zu γ -Oxoisocyanid-Komplexen reagieren. Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{CN-R})_6]^{3+}$ konnten bisher jedoch nicht erhalten werden; es sind nur Pentaisocyanid-Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{CN-R})_5\text{X}]^{2+}$ (X = Br, J, CN) bekannt. Diese Erfahrung wurde auch in unserem Fall bestätigt. Die Umsetzung von $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ mit Aceton und $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ liefert ein malachitgrünes Produkt. Die Analysenwerte und das IR-Spektrum entsprechen einem Komplex der Zusammensetzung



Im IR-Spektrum findet man erwartungsgemäß keine BF_4^- -Bande.

IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 14 (in KBr)

$\nu_{\text{C-H}}$	2981 m	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N-R}}$	2234 vs	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2176 m
	2938 s				2145 m
	2878 sh				

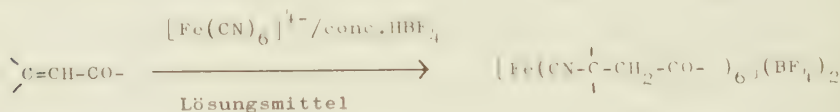
Zum Vergleich $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ in $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$: 2128 cm^{-1} und 2131 cm^{-1} [60].

Bei den Umsetzungen der Cyano-Komplexe $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ mit Ketonen und Triäthylxoniumtetrafluoroborat ließen sich keine definierten Komplexe isolieren.

Mit $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ wurde Isonitrilgeruch wahrgenommen. Bei der gelben, öligen Verbindung aus $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ lassen sich IR-spektroskopisch γ -Oxoisocyanid-Banden feststellen.

1.8 Mögliche Anwendungen

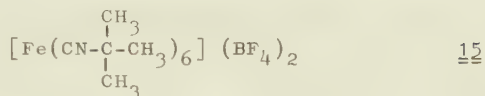
Die Bildung der γ -Oxoisocyanid-Komplexe des Eisens könnte in der organischen Chemie als Testreaktion für α - β -ungesättigte Carbo-nylverbindungen verwendet werden, da die entstehenden kristallinen Verbindungen leicht anhand des Schmelzpunktes zu identifizieren sind. Ebenso geben die IR- und NMR-Spektren typische "finger prints" (vgl. Abbildungen 2 und 3).



2. Eine einfache Darstellung von $[\text{Fe}(\text{CN-C}(\text{CH}_3)_3)_6] (\text{BF}_4)_2$

Die in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen γ -Oxoisocyanid-Komplexen enthalten stets sehr raumerfüllende Gruppen. Daher sind auch mit sterisch anspruchsvollen, reinen Alkylgruppen ähnliche

Komplexe zu erwarten. Tatsächlich läßt sich



bequem nach der HÖLZLSchen Veresterungsmethode [12] durch Umsetzung von tertiärem Butanol mit 35%iger, wäßriger HBF_4 und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei 80°C darstellen. Nach dem ^1H -NMR-Spektrum enthält die Verbindung noch tert. Butylalkohol ($\tau_{\text{CH}_3} = 8,85 \text{ ppm}$). Die übrigen IR- und ^1H -NMR-Daten sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt.

Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mit α -Halogencarbonsäureestern gemäß



könnte zur Darstellung von α -Aminosäuren geeignet sein.

Tabelle 9

IR- und ^1H -NMR-Daten von 15

IR-Absorptionen (cm^{-1}), in KBr. ^1H -NMR-Spektren, TMS als interner Standard

$\nu_{\text{C-H}}$	2973 m	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2197 vs	τ_{CH_3} (<u>15</u>)	= 8,35 ppm
	2935 s				
	2908 sh	ν_{BF_4}	1054 b		
	2872 s			τ_{CH_3} ($\text{H}_3\text{C-C-OH}$) = 8,85 ppm	
$\delta_{\text{C-CH}_3}$	1193 m	$\nu_{\text{Fe-CN}}$	583 vs		

Die Umsetzung von Bromessigsäuremethylester mit $K_4[Fe(CN)_6]$ (4 Tage bei 120°C, ohne Lösungsmittel) führte nur in Spuren zu einem teilweise alkylierten Produkt. Es handelt sich wahrscheinlich um



Keine Reaktion wurde bei der Umsetzung von $H_4[Fe(CN)_6]$ mit Glykolsäure- bzw. Milchsäureester in Gegenwart von conc. BF_4 beobachtet.

Epichlorhydrin addiert sich nach orientierenden Versuchen an $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 4 Et_2O$ in Gegenwart von conc. BF_4 . Möglicherweise entsteht hier ein Carbenkomplex [44, 61].

3. Umsetzungen anderer komplexer Übergangsmetallcyanide mit Oxoniumsalzen des Typs $[R_3O]BF_4$

Im folgenden sollen Reaktionen einiger Übergangsmetallcyanide behandelt werden, bei denen die Lewissäure in einem inerten Lösungsmittel zusammen mit dem Komplex in homogener Phase vorliegt. Die bisherigen Reaktionen nach der Oxoniumsalzmethode waren dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylkation nie am Cyanostickstoff angriff. Es reagierte vielmehr mit dem verwendeten Keton. In einem inerten Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid reagiert das Oxoniumsalz mit komplexen Übergangsmetallcyaniden unter N-Alkylierung und Bildung von Alkylisonitrilkomplexen [62], z.B.:



3.1 Die Reihe $[AsPh_4]_2[M(CN)_4]$ M = Ni, Pd, Pt

Für die Umsetzung der Tetracyanokomplexe von Ni (II), Pd (II), Pt (II) wurden die in Methylenchlorid löslichen $[AsPPh_4] [M(CN)_4]$ -

Salze eingesetzt. Die Reaktion von $[\text{AsPPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in Methylenchlorid liefert den Komplex $[\text{Pt}(\text{CNEt})_4](\text{BF}_4)_2$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2315 \text{ cm}^{-1}$), der jedoch von $\text{AsPh}_4 \text{ BF}_4$ nicht zu trennen ist. Die entsprechenden Reaktionen der Verbindungen $[\text{AsPh}_4]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) führen in verschiedenen Lösungsmitteln zu schwerlöslichen, polymeren nur teilweise alkylierten Metallcyaniden (vgl. Tabelle 10 und 11).

Tabelle 10

IR-Absorptionen (cm^{-1}) des äthylierten Produktes mit $\text{M} = \text{Pd}$ (II) (in KBr)

Zuordnung	Verwendetes Lösungsmittel		
	CH_2Cl_2	CH_3NO_2	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N-R}}$	2272 s	2271 s	2270 s
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2213 vs 2157 m	2213 vs 2157 sh	2210 vs 2152 m
$\nu_{\text{C-H}}$	2987 m 2941 s 2875 sh	2989 s 2944 s 2875 sh	2982 m 2940 s 2880 sh
$\nu_{\text{BF}_4^-}$	1062 b	1055 b	1054 b

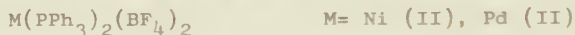
Tabelle 11

IR-Absorptionen des alkylierten Produktes mit $\text{M} = \text{Ni}$ (II) (in KBr) (Werte in cm^{-1})

Zuordnung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N-R}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	ν_{BF_4}
	2257 s	2173 vs 2128 sh	1058 b

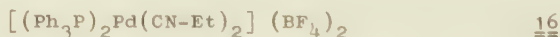
Bei der Umsetzung von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ in Aceton entsteht kein χ -Oxoisocyanid-Komplex.

Versetzt man die Alkylierungsprodukte der Nickel- und Palladium-Komplexe mit Triphenylphosphin in Methylenchlorid, so nimmt man den typischen Isonitrilgeruch wahr. Die entstehenden, rot gefärbten, nicht näher charakterisierten Produkte enthalten keine Cyano- bzw. Isocyano-Banden mehr. Man findet nur noch PPh_3 - und BF_4 -Banden. Wahrscheinlich handelt es sich um Verbindungen des Typs



3.2 Die Reihe $\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})_2$ M = Pd (II), Pt (II)

Ersetzt man zwei Cyanogruppen in den Komplexen $[\text{AsPh}_4]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ durch schwache π -Akzeptoren, z.B. durch PPh_3 , so sollte man bei der Alkylierung stabilere Isonitrilkomplexe erhalten, da jetzt eine stärkere Rückbindung vom Metall zum Isonitrilliganden möglich ist. TREICHEL [62] erhielt auf diese Weise den unter 3. beschriebenen Komplex (Seite 46). Durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN})_2$ mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ konnte auch der analoge Palladium-Komplex



dargestellt werden.

Tabelle 11

IR-Absorptionen (in cm^{-1}) und ^1H -NMR-Spektren von 16
(τ -Werte in ppm, Lösungsmittel Methylenchlorid)

M=	Pt [62]	Pd
τ_{CH_3}	9,47	9,49
τ_{CH_2}	6,92	7,02
τ_{Ph}	2,25	2,50
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N-R}}$	2260 s (Nujol)	2253 s (KBr)
ν_{BF_4}	1050 b (Nujol)	1055 b (KBr)

4. Verhalten von komplexen Übergangsmetallpseudohalogeniden gegen- über Alkylierungsmitteln

Allgemeines über Thiocyanato- und Isothiocyanato-Komplexe

Das Thiocyanation zählt zur Gruppe der ambidenten Anionen, da sowohl der Stickstoff als auch der Schwefel als nukleophiles Reaktionszentrum auftreten können. Organische Thio- und Isothiocyanate auf der einen Seite und S- oder N-koordinierte Thiocyanato-Komplexe auf der anderen Seite spiegeln dieses Verhalten in auffälliger Weise wieder.

In Abhängigkeit von der "Härte" des Metalls, der Temperatur, von sterischen Effekten und Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels [63] erhält man das betreffende Koordinationsisomere. Ein

IR-Spektrum kann die Bindungsisomerie rasch aufklären: Komplexe mit Metall-S-Bindung zeigen im Vergleich zu den N-Isomeren die

$\nu_{\text{as}(\text{SCN})}$ -Bande bei höheren Wellenzahlen. Die Intensitäten verhalten sich umgekehrt. Die $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ -Bande erscheint im N-Isomeren bei etwas höheren Wellenzahlen [64] (Thiocyanato-Komplexe:

$\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 694 - 723 cm^{-1} ; Isothiocyanato-Komplexe $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 760 - 880 cm^{-1})

Durch Komplexbildung oder Alkylierung des Rhodanidions wird dessen ambidenter Charakter aufgehoben, keineswegs aber seine Reaktivität.

So bildet 1,2 Dithiocyanatoäthan mit Titan-tetrachlorid N-gebundene [65], mit Pt (II)-Komplexen S-gebundene Komplexe [66]. Pt^0 -Verbindungen spalten einerseits die $-\text{CH}_2-\text{N}$ -Bindung im Allylisothiocyanat, andererseits addieren sie sich an die C-S-Bindung [2] im Methylsenföhl.

Zunächst werden einige S- und N-gebundene Thiocyanato-Komplexe von verschiedenen Übergangsmetallionen auf ihr Verhalten gegenüber Alkylierungsmitteln sowie das Verhalten von organischen Thio- und Isothiocyanaten in Gegenwart von Komplexverbindungen untersucht. Ferner wurden diese Reaktionen auf andere Pseudohalogenide übertragen.

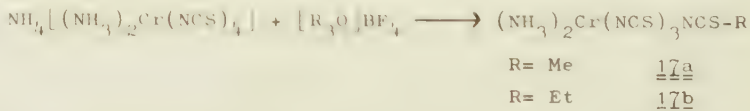
4.1 Verhalten von Isothiocyanato-Komplexen gegenüber Alkylierungsmitteln

4.1.1 Alkylthiocyanat-Komplexe des Chroms(III)

Im Reineckesalz $\text{NH}_4[(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegt der Thiocyanatligand N-gebunden vor [67]. Die Bindungsverhältnisse im koordinierten Thiocyanation unterscheiden sich nach Berechnungen von PAULING [68] nur geringfügig von denen des freien Liganden. Es sollte deshalb wie im freien Thiocyanation S-Alkylierung möglich sein. Bisher ist nur bekannt, daß der Schwefel im $[(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{NCS})_4]^-$ -Ion vom stark elektrophilen NO^+ -Kation angegriffen wird. Hierbei bildet sich der Neutral-Komplex $\text{NO-SCN-Cr}(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_2$ [69].

Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung von Reineckesalz mit Oxoniumsalz in Wasser liefert den Monoalkylthiocyanat-Cr (III)-Komplex:

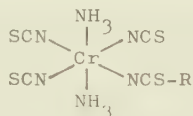


Der Komplex fällt sofort aus der wäßrigen Lösung aus und ist wie die Ausgangsverbindung lichtempfindlich. Er ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, sodaß keine NMR-Spektren

aufgenommen werden können.

Struktur

Das IR-Spektrum stimmt mit der Formulierung



voll überein. In dem Neutralkomplex liegen keine Ligandenbrücken vor, wie man sie bei der Umsetzung von anderen Pseudohalogenid-Komplexen der Übergangsmetalle in Gegenwart von Lewisäuren findet [70]. Zwei Ammoniak-, ein Äthylthiocyanatmolekül und drei N-gebundene Thiocyanationen besetzen die Ecken eines verzerrten Oktaeders. Im Vergleich zum Ausgangskomplex treten jetzt zwei $\nu_{\text{as(NCS)}}$ -Banden auf, eine scharfe, wenig intensive Bande bei höheren und eine breite bei etwas tieferen Wellenzahlen. Durch die Äthylierung wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs vom Metall voll beansprucht und somit die Bindungsordnung der Cyanogruppe erhöht [16]. Deshalb tritt im koordinierten Äthylthiocyanat die Cyanobande ebenso wie bei Nitrilen [71] bei höheren Wellenzahlen als im freien Liganden auf (vgl. Tabelle 12). Freie Elektronenpaare wirken bindungslockernd. Somit sinkt die Bindungsordnung in den übrigen drei Rhodanidliganden. Da keine polarisierenden Kationen wie im Reineckesalz mehr zugegen sind, werden die $\nu_{\text{as(NCS)}}$ -Banden nicht nach höheren Wellenzahlen hin verschoben.

4.12 Umsetzungen von Reineckesalz in Dimethylsulfoxid mit Chlorameisensäureestern

Auf der Suche nach einfach zu handhabenden Alkylierungsmitteln wurde auch das Verhalten von Chlorameisensäureestern gegenüber

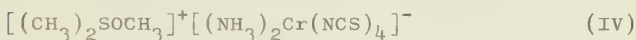
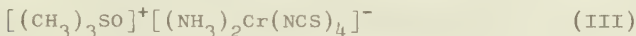
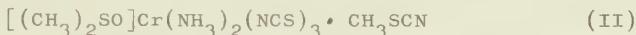
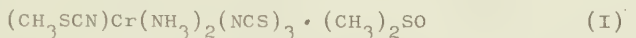
TABELLE 12

IR-Absorptionen der Komplexe $[\text{NH}_4][(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie $(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{NCS})_3\text{NCS-R}$ (R = Me, Et) [fest in KBr]

Zuordnung	Reineckesalz	$(\text{NH}_3)_2\text{Cr}(\text{NCS})_3\text{NCS-R}$	
		R = Et	R = Me
$\nu_{\text{N-H}}(\text{NH}_3)$	3298 s 3226 s 3145 s	3279 s 3226 s 3155 s	3280 s 3218 s 3150 s
$\nu_{\text{C-H}}$	- -	2976 w 2933 w	2950 w 2925 w
$\nu_{\text{as}}(\text{NCS})[\text{NCS}]^-$	2128 vs 2062 sh	- 2088 vs	- 2067 sh
$\nu_{\text{as}}(\text{NCS})\text{NCS-R}$	-	2198 vs	2210; 2200 vs
$\nu_{\text{N-H}}[\text{NH}_4]^+$	1631 m	-	-
δ_{NH_3}	1597 m	1605 ms	1600 ms
$\delta_{[\text{NH}_4]^+}$	1401 m	-	-
δ_{NH_3}	1258 m	1266 s	1266 s
$\delta_{\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5}$	- - -	1447 m 1422 m 1379 m	1420 sh 1408 m -
$\nu_{\text{s}}(\text{NCS})[\text{NCS}]^-$	829 w	857 w, b	847 w
$\nu_{\text{s}}(\text{NCS})\text{NCS-R}$	-	773 m	745 s
$2\delta_{(\text{NCS})[\text{NCS}]^-}$	956 w	964 m	958 m
$\rho(\text{NH}_3)$	708 s, b	700 s, b	710 s
$\rho(\text{CH}_3)\text{NCSEt}$	-	1063 m	-

gegenüber Thiocyanatkomplexen untersucht.

Die Umsetzung von Chlorameisensäuremethylester in DMSO mit wäßriger Reineckesalz-Lösung liefert unter starker CO_2 -Entwicklung einen rosafarbenen Komplex, von dem vier Isomere möglich sind:



Die dargestellte Verbindung enthält nicht das S,S,S-Trimethylsulfoxonium-Kation (Isomeres III) wie sich durch Vergleich mit S,S,S-Trimethylsulfoxoniumjodid [72] feststellen läßt (IR-Spektrum vgl. Tabelle 13).

Für das Isomere I müßten mindestens je zwei $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ und $\nu_{\text{sym}}(\text{NCS})$ Banden auftreten. Es wird jedoch nur eine solche Schwingung gefunden.

Die zu I koordinationsisomere Verbindung II könnte nur durch Austausch von NCS^- -Ionen gegen DMSO entstehen. Reineckesalz ist aber in DMSO inert [73]. Man findet weder die für sauerstoffverknüpftes DMSO [67] noch die für freies Methylrhodanid [74] zu erwartenden Banden.

Die Verbindungen III und IV enthalten S- und O-Methylierungsprodukte des DMSO. Bei der vorliegenden Verbindung kann es sich nur um das O-Methyl-S,S-dimethylsulfoxoniumreineckat (IV) handeln.

Die ν_{SO} -Bande wird bei 948 cm^{-1} gefunden, während sie beim S-isomeren Kation $[\text{Me}_3\text{SO}]^+$ bei 1244 cm^{-1} [72] auftritt.

TABELLE 13

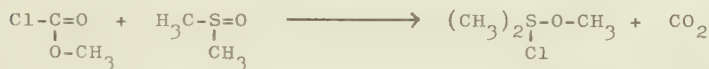
IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Sulfoxonium-Reineckate (test in KBr)

Zuordnung	[(CH ₃) ₃ SO]Rei		[(CH ₃) ₃ SO]J*		[(CH ₃) ₂ SOR']Rei	
					R' = Me	R' = Et
$\nu_{\text{N-H}}$	3300 m	-	-	-	3289 m	3289 m
	3215 m	-	-	-	3225 m	3226 m
	3185 m	-	-	-	3145 m	3145 m
$\nu_{\text{C-H}}$	3003 m	2971 sh, 2961s	3012 m	3012 m		
	2907 m	2880 m	2915 m	2915 m		
ν_{CN} (NCS)	2088 vs	-	2088 vs	2088 vs		
δ_{NH_3}	1603 m	-	1600 m	1603 m		
$\delta_{\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5}$	-	1432 w	1433 m	-		
	1427 m	1414 m	1429 m	1429 m		
	-	-	1416 m	-		
	1403 m	1403 s	1401 m	1397 m		
	1399 m	1376 w	1389 m	-		
	1342 m	1339 w	1351 m	-		
	-	-	1323 m	1325 m		
	-	1318 m	1320 m	-		
	1311 m	1314 m	-	-		
δ_{NH_3}	1272 m	-	1259 m	1261 m		
$\nu_{\text{S=O}}$	1242 s	1231 vs	-	-		
$\delta_{\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5}$	-	1191 m	-	-		
	1031 s	1041 vs	1040 m	1042 m		
	-	1229 sh	1009 m	1010 m		
	941 s	954 s	993 m	971 m		
$\nu_{\text{S-O}}(\text{CH}_3)$	-	-	948 s	-		
$2\delta_{\text{NCS}}$	-	-	-	943 w		
$\nu_{\text{S-O}}(\text{C}_2\text{H}_5)$	-	-	-	917 s		
$\nu_{\text{C-S}}$ (NCS)	843 w	-	843 w	842 w		
$\nu_{\text{C-S}}(\text{S-CH}_3)$	752 m	757 m	758 m	730 m		
δ_{NH_3}	694 s, b	-	691 s, b	696 s, b		

*vgl. [72], in Nujol gemessen.

Zum Reaktionsweg

Läßt man Chlorameisensäuremethylester mit DMSO im Molverhältnis 1:1 miteinander reagieren, dann bildet sich unter starker Erwärmung und CO₂-Entwicklung ein farbloser Niederschlag, dem die Konstitution des bisher unbekannten O-Methyl-S,S-dimethylsulfoxoniumchlorids zugeschrieben werden kann:



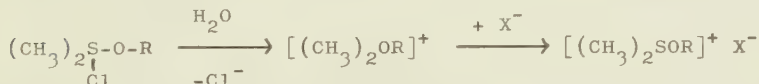
(Der Äthylester liefert die entsprechende O-Äthylverbindung).

Die O-Organyl-S,S-dimethylsulfoxonium-Verbindungen zersetzen sich unter Bildung der entsprechenden Aldehyde und Dimethylsulfid [75].

In Wasser zersetzt sich (CH₃)₂S(OCH₃)Cl gemäß folgender Gleichung:



Die O-Alkyl-S,S-dimethylsulfoxonium-Kationen lassen sich jedoch mit komplexen Anionen stabilisieren:



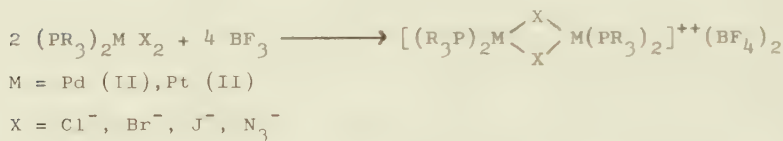
R = Me, Et

X = [(NH₃)₂Cr(NCS)₄]⁻, [BPh₄]⁻

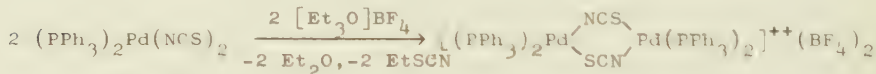
Die O-Methyl- bzw. Äthyl-S,S-dimethylsulfoxoniumreineckate sind bis 70°C stabil und lassen sich thermisch nicht in das Isomere I umlagern.

4.4.3 Verhalten von $(PPh_3)_2M X_2$ ($M = Pd, Pt, Ni$; $X = NCS^-, NO_2^-$) und $[AsPh_4]_2[M(SCN)_4]$ ($M = Pd, Pt$) gegenüber $[Et_3O]BF_4$

Durch Umsetzung von Bortrihalogeniden mit Bistrialkyl- bzw. arylphosphin-Komplexen von Platin (II) und Palladium (II) entstehen verbrückte Kationen [76]:



Solche zweikernigen Kationen mit Thiocyanatbrücken bilden sich auch bei der partiellen Alkylierung von $(PPh_3)_2Pd(NCS)_2$ mit $[Et_3O]BF_4$. Das Oxoniumsalz wirkt hier als Kondensationsmittel.

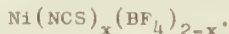


Die $\nu_{as(SCN)}$ -Bande bei 2151 cm^{-1} ist typisch für Thiocyanat-Brücken [77].

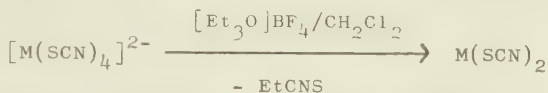
Nach dieser Methode wurden inzwischen auch analoge Komplexe mit Azid- und Isocyanat-Brücken erhalten [78].

Versuche, durch Umsetzen des Dinitrokomplexes $(PPh_3)_2Pt(NO_2)_2$ mit $[Et_3O]BF_4$ einen entsprechenden Komplex mit Nitro-Brücken zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Bei dieser Reaktion entsteht $Pt(PPh_3)_2(BF_4)_2$.

Die Reaktion des Nickelkomplexes $(PPh_3)_2Ni(NCS)_2$ mit $[Et_3O]BF_4$ in Methylenchlorid führt zu phosphinfreiem, polymeren



Die S-koordinierten Thiocyanato-Komplexe $[\text{AsPh}_4]_2[\text{M}(\text{SCN})_4]$ bilden mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ die polymeren Metallrhodanide:



(M = Pd (II), Pt (II))

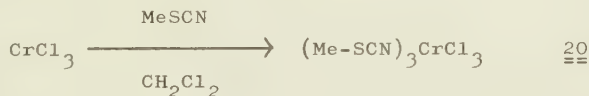
Die Umsetzung des Tetracyanamido-Komplexes $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}(\text{HNCN})_4]$ mit Triäthyl- und Tri-n-propyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid führte zu mehrkernigen, nicht einheitlichen Verbindungen.

5. Verhalten von Organylpseudohalogeniden gegenüber Übergangsmetallkomplexen

5.1 Organische Thiocyanate

5.1.1 Umsetzung von wasserfreiem Chrom(III)chlorid mit R-S-C≡N (R = Me, Et, PhCH₂-)

Wie schon erwähnt, besitzt in den Thiocyanaten RSCN der Stickstoff und der Schwefel Donoreigenschaften. Die Alkylierung von Reineckesalz zeigte aber, daß beim Chrom (III) RSCN über den Stickstoff koordiniert. Die Umsetzung von wasserfreiem CrCl_3 mit Methylthiocyanat führt zu Tris(methylthiocyanat)chrom(III)chlorid:



Mit Äthyl- und Benzylthiocyanat werden keine definierten Verbindungen erhalten. Wie man aus Tabelle 14 sieht, verschiebt sich die $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bande wie bei Nitrilen [79] durch Koordination nach höheren Wellenzahlen. Die Bande bei 2159 cm^{-1} ist freiem Methyl-

thiocyanat zuzuordnen (Zersetzung!). Der Komplex ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und färbt sich an der Luft grün. In Wasser löst er sich mit grüner Farbe unter Bildung von Chrom (III)-Ionen. Da die $\nu_{\text{C}_2\text{N}^-}$ -Bande aufgespalten ist, scheint ein verzerrter Oktaeder vorzuliegen. Auch die ν_{CS} -Banden verschieben sich nach größeren Wellenzahlen und erscheinen bei ähnlichen Wellenzahlen wie im Methylreineckat.

TABELLE 14

IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von freiem und koordinierten $\text{CH}_3\text{-SCN}$

Zuordnung	CH_3SCN [74]	Verbindung <u>20</u>
$\nu_{\text{C-H}}$	3023 m	3030 m
	2942 s	3010 m
$\nu_{\text{as(NCS)}}$	2155 vs	2209 vs
		2199 vs
		2159 vs
δ_{CH_3}	1430 s	1418 m
	1320 s	1318 m
	989 s	998 m
	971 m	976 m
$\nu_{\text{sym(NCS)}}$	699 m	745 w
ν_{SCS}	674 m	735 w

Die Thiocyanate R-SCN ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{PhCH}_2\text{-}$) ergeben mit den Über-

gangsmetallverbindungen wie $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, CuCl , $[\text{AsPh}_4]_2[\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) farbige instabile Addukte, die sehr leicht schon bei Raumtemperatur Thiocyanat freisetzen.

5.12 Umsetzung von Bis(triphenylphosphin)nickel(II)chlorid mit R-SCN ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{PhCH}_2-$)

Aus kinetischen Studien ist bekannt, daß die Triphenylphosphinliganden im $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in Lösung leicht austauschen und daher durch Thiocyanate ersetzt werden sollten. Die Reaktion in Methylchlorid liefert jedoch nicht Verbindungen des Typs $\text{Ni}(\text{NCSR})_2\text{Cl}_2$, sondern phosphinfreies, polymeres Nickelcyanid. Im IR-Spektrum findet man stets nur eine typische Bande bei 2170 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) [80].

Bei dieser Reaktion wird somit die C-S-Bindung des Thiocyanats gespalten, wobei vermutlich PPh_3 für die Entschwefelung verantwortlich ist, da reines NiCl_2 mit R-SCN nicht unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CN})_2$ reagiert.

5.2 Oxidative Addition von RSCN, RNCO und RCNO an Platin (0)-Komplexen

Die Addition von Methylrhodanid an $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ führt zu Mercaptotetrazolato-Komplexen [81]. Dagegen wurde mit der entsprechenden Palladiumverbindung Spaltung der S-C-Bindung in RSCN beobachtet:



Bei der Umsetzung von organischen Thiocyanaten mit dem Platin(0)-

Komplex $(PPh_3)_2PtC_2H_4$ in wasserfreiem Benzol entstehen die farblosen gemischten Cyano-Isothiocyanato-Komplexe $(PPh_3)_2Pt(CN)(NCS)$. Mit Methyl- und Äthylthiocyanat wurde reines trans- $(PPh_3)_2Pt(CN)(NCS)$ isoliert (IR-Daten siehe Tabelle 15). Der Mechanismus dieser Reaktion bedarf noch näherer Untersuchung.

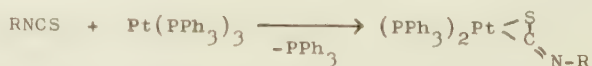
TABELLE 15

IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Verbindungen, die bei der Umsetzung von $RSCN$ mit $(PPh_3)_2PtC_2H_4$ entstehen

R	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{as}(NCS)$
Me	2130 s	2088 s
Et	2130 s	2088 s
PhCH ₂ -	2133 s	2083 s 2103 s *
trans- $(PPh_3)_2Pt(CN)(NCS)$ in $CHCl_3$ [82]	2141 s	2111 s

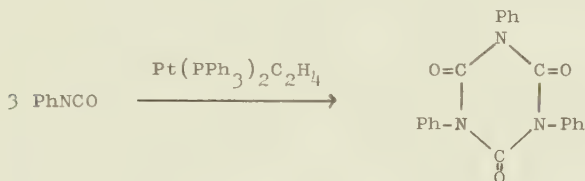
* $\nu_{as}(NCS)$ von $(PPh_3)_2Pt(NCS)_2$

Die oxidative Addition von organischen Isothiocyanaten ist schon lange bekannt [83]:



R = Me, Ph

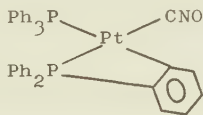
Dagegen gelang es nicht, Phenylisocyanat an Platin (0)-Verbindungen zu addieren. Phenylisocyanat wird in Gegenwart von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ zu Triphenylisocyanursäure trimerisiert:



Auch bei der Umsetzung von PhNCO mit $(\text{PPh}_3)_2\text{M X}_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NCO}^-$) wurde die Bildung von Triphenylisocyanursäure beobachtet [81]. Die Metallkomplexe wirken in diesen Reaktionen als starke Lewisbasen.

Die Reaktion von Mesitylnitriloxid mit dem Platin (0)-Komplex $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ in Benzol führte zu einem Komplex der Zusammensetzung $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCNO}$. Im IR-Spektrum treten die für koordiniertes Fulminat charakteristischen Absorptionen bei 2173 cm^{-1} ($\nu_{\text{as CNO}}$) und 1123 cm^{-1} ($\nu_{\text{s CNO}}$) auf [84].

Fulminat wird somit nicht durch Phosphin zum Cyanid reduziert. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man keine Signale für die Mesitylgruppe. Der Komplex erwies sich als monomer. Es wird folgende Struktur vorgeschlagen:



Eine solche Ortho-Metallierung eines Phenylrestes des Triphenylphosphins wurde schon mehrfach beobachtet [85].

EXPERIMENTELLER TEIL *

Allgemeine Vorbemerkungen

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER Gitterspektrometer Modell 325, zum Teil auch mit einem PERKIN-ELMER IR-Doppelstrahl-Photometer Modell 21 sowie mit dem PERKIN-ELMER Infracord 137 (für Übersichtsspektren im NaCl-Bereich) aufgenommen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. VARIAN Modell A 60 registriert (mit Tetramethylsilan als externen oder internen Standard). Die ^{14}N -NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN-HA-100-Kernresonanzspektrometer durchgeführt. Die Komplexe wurden in wenig Methylenchlorid gelöst. Als Standard diente eine gesättigte, wäßrige Lösung von Natriumnitrat. Die Spektren wurden nach der Seitenbandtechnik ausgewertet. Die Separierung von Haupt- und Seitenband entsprach bei einer Senderfrequenz von 2019 Hz 279,4 ppm. Chemische Verschiebungen nach höherem Feld erhielten positive Vorzeichen.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit dem Schmelzpunktsgerät nach TOTTOLI bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die Molmassen wurden mit einem MECHROLAB Dampfdruckosmometer gemessen.

Die C-, H- und N-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt. Für eine Reihe von Verbindungen wurden zu kleine C-Werte gefunden. Andere Elemente wurden von E. Pascher, Bonn bestimmt.

* Für experimentelle Mitarbeit danke ich den Herren Alfons Buchner und Vitus Brosinger. Die Stickstoff-Kernresonanzspektren wurden freundlicherweise von Herrn Franz Götzfried aufgenommen.

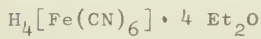
1. Darstellung der γ -Oxoisocyanid-Komplexe

1.1 Darstellung aus gesättigten aliphatischen Ketonen sowie gesättigten Cyclo- und Monoarylketonen mit Lewissäuren

-Allgemeine Vorschrift-

Das fein gepulverte komplexe Übergangsmetallcyanid wird zusammen mit dem Keton bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Suspension fügt man in mehreren Portionen die entsprechende Menge Lewissäure hinzu, wobei sich das Reaktionsgemisch meist erwärmt. (Bei starker Erwärmung ist zu kühlen, damit die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt wird.) Die Reaktion ist beendet, wenn die Berliner-Blau-Reaktion ausbleibt. Für die Aufarbeitung wurde nach zwei Methoden verfahren, je nachdem welcher Komplex eingesetzt wurde.

A Aus dem Ätheraddukt der Hexacyanoferrat(II)-Säure



Methode 1

Aus der Wasserphase scheiden sich nur der γ -Oxoisocyanid-Komplex und organische Verunreinigungen ab, alle anderen Reaktanten lösen oder zersetzen sich in Wasser. Man bringt das Reaktionsgemisch langsam in eine stark gerührte Mischung von fein zerstoßenem Eis in Wasser.

Fällt das entsprechende Reaktionsprodukt fest aus, dann saugt man den Niederschlag ab und wäscht gründlich mit Wasser nach. Der Rückstand ist immer mit organischen Nebenprodukten verunreinigt. Häufig sind die Verbindungen nach dem Trockensaugen durch gründliches Waschen mit Äther oder Petroläther analysenrein. Fällt das entsprechende Reaktionsprodukt als Öl aus, dekantiert man es von der

Wasserphase und löst es in Methanol, Äthanol oder Methylenchlorid und fällt wieder mit Petroläther, Äther oder Pentan. Gegebenenfalls muß die Operation mehrmals wiederholt werden, ehe man den festen γ -Oxoisocyanid-Komplex isolieren kann.

B Aus Kaliumhexacyanometallaten

Methode 2

Das schwerlösliche Kaliumtetrafluoroborat, unumgesetzter Ausgangskomplex und der aus der Ketonphase ausgefallene γ -Oxoisocyanid-Komplex wird von der oft stark gefärbten Lösung abgetrennt. Ist die Lösung zu viskos, dann verdünnt man mit wenig Methylenchlorid oder Chloroform. Der Niederschlag wird mit viel Methylenchlorid gewaschen. Aus dem Filtrat kann man dann in den meisten Fällen den γ -Oxoisocyanid-Komplex isolieren.

Zur weiteren Reinigung der nach beiden Methoden angefallenen Rohprodukte erwies sich mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Petroläther oder Äther als vorteilhaft. Manchmal wurde auch der in Methylenchlorid gelöste Komplex vorsichtig in das Fällungsmittel gegossen. Die Reinigung von störenden organischen Reiprodukten mit Hilfe einer Aluminiumoxidsäule wurde nur in wenigen Fällen angewandt, da sich der γ -Oxoisocyanid-Komplex nur mit geringen Ausbeuten eluieren läßt.

Bei der Darstellung der γ -Oxoisocyanid-Komplexe ist absoluter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß nicht notwendig. Die Reinsubstanzen zersetzen sich bei mehrtägiger Luft- und Lichteinwirkung nur geringfügig. Die Lösungen sind gegenüber Sauerstoff und Licht empfindlicher (Blaufärbung!).

In den folgenden Versuchsbeschreibungen werden - ausgehend von dem betreffenden Keton - alle Darstellungsmöglichkeiten des jewei-

TABELLE 16: Darstellung von Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)eisen (II)tetrafluoroborat

Analysen-nummer	Ausgangskomplex	Lewisäure	Keton	Bemerkungen
1.1.01	$O, 25g (0,59 \text{ mMol})$ $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	$0,92g (6,22 \text{ mMol})$ $[Me_3O]BF_4$	15 ml Aceton	Nach 10 h entsteht eine dunkelbraune Lösung; mit Al_2O_3/CH_2Cl_2 digeriert, Fällungsmedium Petroläther.
1.1.02	$1,4g (3,4 \text{ mMol})$ $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	$6,0g (32 \text{ mMol})$ $[Et_3O]BF_4$	18 ml Aceton	Nach 5 h entsteht eine hellgelbe Lösung; Umfällen aus CH_2Cl_2/Et_2O .
1.1.03	$0,31g (0,7 \text{ mMol})$ $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	$1,67g (7,2 \text{ mMol})$ $[n-Prop_3O]BF_4$	15 ml Aceton	Siehe 1.1.01, aber Fällungsmittel Äther.
1.1.04	$1,0g (2,37 \text{ mMol})$ $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	$11 \text{ ml } BF_3 \cdot OEt_2$	30 ml Aceton	Nach 10 h entsteht ein braunes Öl. Aus der CH_2Cl_2 -Phase fällt mit Et_2O/pA das Produkt analyserein aus. Ausbeute $1,2g = 45\%$
1.1.05	$1,0g (2,37 \text{ mMol})$ $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	7 ml conc. HBF_4 in 3 Tagen	30 ml Aceton	Rohprodukt aus $CHCl_3/pA$ oder CH_2Cl_2/Et_2O umgefällt und an Al_2O_3 -Säule gereinigt. Ausbeute $1,8g = 77\%$
1.1.06	$1,2g (3,65 \text{ mMol})$ $K_3[Fe(CN)_6]$	5 ml conc. HBF_4	30 ml Aceton	Nach 10 h entsteht ein schwarzes Öl. Aus der CH_2Cl_2 -Phase fällt mit Et_2O das Produkt analyserein aus. Ausbeute $2,48g = 69\%$
1.1.07	$0,5g (1,5 \text{ mMol})$ $K_3[Fe(CN)_6]$	$1,95g (10 \text{ mMol})$ $[Et_3O]BF_4$	20 ml Aceton	Nach 10 h verfärbt sich die Lösung von orange gelb über blau nach dunkelbraun. Rohprodukt mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 -Säule reinigen und mit pA fällen. Ausbeute $1,4g = 95\%$

Die Aufarbeitung erfolgte nach Methode 2 der allgemeinen Versuchsvorschrift. Die Analysendaten sind in TABELLE 17 zusammengefaßt. Zur Darstellung der MEERWEINschen Oxoniumsalze siehe die Literaturzitate [29] und [30].

ligen γ -Oxoisocyanid-Komplexes beschrieben. Es liegt die allgemeine Versuchsvorschrift zugrunde, wobei nur ergänzende Angaben gemacht werden, die für das Gelingen des Experimentes unbedingt notwendig sind. Die Ausbeuteangaben beziehen sich immer auf den Cyanokomplex.

1.1.1 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)eisen(II)tetrafluoroborat 1a

A) Die verschiedenen Darstellungsmethoden von 1a aus Aceton und Lewisäure sind in TABELLE 16, die Analysendaten in TABELLE 17 zusammengefaßt.

B) Darstellung von 1a aus

1.1.08 $K_4[Fe(CN)_6]$ 3 H_2O und Mesityloxid

1.1.09 $K_4[Fe(CN)_6]$ 3 H_2O und Diacetonalkohol

1.1.10 $K_3[Fe(CN)_6]$ und Mesityloxid

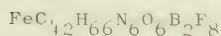
1.1.11 $K_3[Fe(CN)_6]$ und Diacetonalkohol

in Gegenwart von wäßriger Borfluorwasserstoffsäure (35%). Die folgende Vorschrift erwies sich als die bequemste:

Zu der rotbraunen Lösung von äquimolaren Mengen von Diacetonalkohol bzw. Mesityloxid und 35%iger wäßriger Borfluorwasserstoffsäure werden ca. 0,1 Mol $K_4[Fe(CN)_6]$ 3 H_2O bzw. $K_3[Fe(CN)_6]$ zugegeben. Die Suspension wird 12 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Es entsteht ein dunkelblauer bis violetter Brei, der mit farblosem KBF_4 und unumgesetzten Ausgangsprodukt durchsetzt ist. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit Wasser, bis sich deutlich zwei Phasen gebildet haben. Farbloses KBF_4 und 1a sammeln sich am Boden des Gefäßes; auf der tiefblauen Wasserphase schwimmt meist auch noch 1a. Man filtriert und wäscht den Niederschlag sorgfältig mit Wasser aus. Der trockengesaugte Rückstand wird solange mit

TABELLE 17

Analysenwerte und Zersetzungspunkte von 1a



Analysennummer	Zersetzungspunkt °C	% C	% H	% N	% Fe	MG
1.1.01	149	48,97	7,13	8,57	-	-
1.1.02	149	51,19	6,73	8,41	5,89	993
1.1.03	150	50,15	6,72	8,52	-	in CHCl_3
1.1.04	152	53,04	6,84	8,40	-	-
1.1.05	146	51,06	7,35	8,75	-	-
1.1.06	149	51,78	6,34	8,64	-	-
1.1.07	140	48,54	6,61	8,39	-	-
1.1.08	149	51,22	6,75	8,45	-	-
1.1.09	149	50,99	6,61	8,46	-	-
1.1.10	149	50,06	6,66	8,42	-	-
1.1.11	149	50,15	6,41	8,41	-	-
Berechnet	-	51,45	6,78	8,57	5,65	981

Methylenchlorid gewaschen, bis im Filtrat mit Petroläther keine Trübung mehr auftritt. Die Methylenchloridphase wird über CaCl_2 getrocknet und daraufhin je nach Verunreinigung sofort mit Äther oder Petroläther gefällt oder zuerst noch an einer Aluminiumoxidsäule gereinigt.

Folgende Mengen ergaben eine Ausbeute von 83 %:

21,1g (50 mmol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 42,8g (436 mmol) Mesityloxid, 100 ml (490 mmol) 35%ige wäßrige HBF_4 .

Reaktionen von 1a

1.1.1 Nachweis des komplexen Kations

Man bereitet eine kaltgesättigte Lösung des Isocyanidkomplexes in Methanol sowie von Reineckesalz in Aceton/Wasser (3:1). Beim

Zusammengeben der beiden klaren Lösungen fällt ein rosafarbener Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man saugt den Niederschlag ab.

IR-Absorptionen (cm^{-1} ; fest in KBr):

$$\nu_{\text{CN}} (\text{CNR}) = 2217 \text{ vs.}, \quad \nu_{\text{CN}} (\text{NCS}) = 2083 \text{ s.}, \quad \nu_{\text{CO}} = 1724 \text{ s.}$$

1.1.12 Reaktionen an der Carbonylgruppe

a) Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Lösung I: 1g (ca. 1 mmol) γ -Oxoisocyanid-Komplex 1a werden mit wenig Methylenchlorid (Lösungsvermittler) aufgenommen und mit 4g Äthanol verdünnt.

Lösung II: 1,6g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (8 mmol) werden in 8 ml conc. Schwefelsäure gelöst und tropfenweise mit 12 ml Wasser, anschließend mit 40 ml 95%igen Äthanol verdünnt.

Lösung I läßt man vorsichtig unter intensivem Rühren in Lösung II tropfen, wobei sich nach wenigen Minuten ein dicker, orangefarbener Niederschlag bildet, der rasch abgesaugt und mit viel Äthanol gewaschen wird. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon fällt analysenrein an und ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Zers.P. 139 °C.



	C	H	N	MG
ber.:	45,85	4,44	20,57	2061
gef.:	45,98	4,15	20,70	-

b) Reaktion mit Hydroxylaminhydrochlorid

2,5g (35,5 mmol) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ werden in 2,8g (35,5 mmol) Pyridin [19] suspendiert und mit 4,9g (5 mmol) des Komplexes 1a oder kaltgesättigte Lösung in CH_2Cl_2) versetzt. Nach 2 Stunden

klärt sich die Lösung bereits auf, nach weiteren 3 Stunden gibt man soviel Petroläther dazu, bis sich ein dunkelgelbes Öl am Gefäßboden bildet. Man dekantiert die überstehende Lösung und reinigt das Öl mehrmals durch Umfällen aus Methanol/Äther. Farblose Kristalle vom Zersetzungspunkt 140 - 141°C.



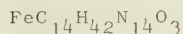
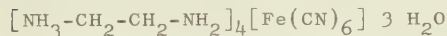
	C	H	N	Fe	MG
ber.:	47,12	6,78	15,70	5,22	1070,6
gef.:	46,71	6,77	15,50	4,29	-

1.1.1.3 Reaktionen an der Methylengruppe

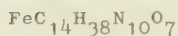
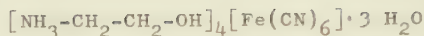
a) Reaktion mit Äthylendiamin und Aminoäthanol

=====

1g (ca. 1 mmol) des Komplexes 1a werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Man gibt 10g Äthylendiamin bzw. Aminoäthanol dazu und schüttelt einige Minuten gut durch. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich und wird zunehmend trüber, bis ein beigefarbener (Äthylendiamin) oder gelbgrüner (Aminoäthanol) Niederschlag ausfällt. Nach einer Stunde wird abgesaugt, mit viel Methylenchlorid gewaschen und aus Wasser/Aceton umkristallisiert. Beide Verbindungen sind wasserlöslich und liefern mit Fe (III)-Ionen die Berliner-Blau-Reaktion. Die Zersetzungspunkte liegen oberhalb von 300°C.



	C	H	N	MG
ber.:	32,94	8,29	38,42	510,4
gef.:	34,77	7,45	39,70	-



	C	H	N	MG
ber.:	32,69	7,45	27,23	514,4
gef.:	34,58	6,87	27,08	-

b) Reaktion mit Bortrifluoridätherat

=====

1g (ca. 1 mMol) des Komplexes 1a werden in 5 ml Bortrifluorid-ätherat gelöst. Aus der gelben Lösung wird nach 3 Tagen ein rosa-farbener Niederschlag mit Äther gefällt, der mehrmals aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umgefällt wird. Es werden 0,62g IR-spektroskopisch reines 1a gefällt.

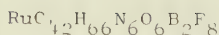
c) Reaktion mit conc. Borfluorwasserstoffsäure

=====

Verwendet man conc. HBF_4 , dann kann man nach 3 Stunden noch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wenig 1a nachweisen. Nach mehreren Stunden hat sich der Komplex - ebenso wie bei Verwendung von conc. H_2SO_4 - zu nicht identifizierten Produkten zersetzt.

1.1.2 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)ruthenium(II)tetrafluoroborat (1b)

0,35g (0,85 mMol) $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ werden in 20 ml Aceton suspendiert und mit 1,7g (8,9 mMol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt. Die Mischung wird 10 Stunden gerührt, von unlöslichem KBF_4 abgetrennt und mit Petroläther gefällt. Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petroläther}$. Die Verbindung zersetzt sich beim längeren Stehenlassen in Lösung. Farblose Kristalle, Zersetzungspunkt 133°C .



	C	H	N	MG
ber.:	49,18	6,49	8,20	1026
gef.:	47,42	6,26	8,43	1150 (in CHCl_3)

1.1.3 Hexakis(4-isocyano-4-methyl-pentan-2-on)osmium(II)tetrafluoroborat(1c)

0,25g (0,45 mMol) $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 20 ml Aceton suspendiert und mit 1,3g (6,74 mMol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt. Die Lösung wird 10 Stunden gerührt, das Rohprodukt aus CH_2Cl_2 /Petroläther umgefällt. Farblose Kristalle. Zersetzungspunkt $136 - 137^\circ\text{C}$.



	C	H	N	MG
ber.:	45,25	5,96	7,54	1115
gef.:	44,17	5,85	7,70	1125 (in CHCl_3)

1.1.4 Hexakis(5-isocyano-5-methyl-heptan-3-on)eisen(II)tetrafluoroborat (6)

1.1.4.1 Aus $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$

Zu einer Suspension von 0,7g (1,6 mMol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 35 ml Methyläthylketon werden portionsweise 3,2g (16,6 mMol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ gegeben. Nach fünfstündigen Rühren wird der farblose Niederschlag von der schwach gelb gefärbten Ketonlösung getrennt und mit viel Keton nachgewaschen. Der Komplex wird vorsichtig mit Petroläther gefällt. Farblose Kristalle. Zersetzungspunkt 158°C .

1.1.4.2 Aus $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und conc. HBF_4

1,0g (3 mMol) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ werden in 20 ml Keton suspendiert. Man fügt in mehreren Portionen 7 ml conc. HBF_4 hinzu, wobei sich das

Reaktionsgemisch leicht erwärmt. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wird das ölige, schwarzbraune Produkt auf Eis gegossen. Es setzt sich ein gelber Niederschlag ab. Er wird zuerst mit viel Wasser gewaschen und dann trocken gesaugt, anschließend mit Methanol behandelt und schließlich wird der Isocyanidkomplex mit viel CH_2Cl_2 herausgelöst. Aus dem Filtrat werden durch Fällen mit Äther 4g Rohprodukt isoliert. Durch Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ erhält man 2,2g Reinprodukt (66%). Zersetzungspunkt 155°C - 156°C .



Versuch	C	H	N	MG
- ber.:	56,46	7,90	7,32	1149
1.1.41 gef.:	56,07	7,87	7,30	1286 (in CHCl_3)
1.1.22 gef.:	55,34	7,58	7,56	-

1.1.5 Hexakis(6-isocyano-2,6,8-trimethyl-nonan-4-on)eisen(II)tetrafluoroborat (7)

1g (1,9 mmol) $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ werden in 15 ml Methylisobutylketon suspendiert und im Laufe von 5 Stunden mit 11 ml conc. HBF_4 versetzt. Nach eintägigem Rühren wird die Reaktionslösung mit 25 ml Methanol verdünnt und in ein Gemisch aus Äther/Petroläther gegossen. Das abgeschiedene Öl wird von der übrigen Lösung dekantiert. Durch Digerieren mit Äther wird das Öl fest. Man filtriert und wäscht mit viel Äther nach. Das Rohprodukt wird in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1) gelöst und in die 25fache Menge n-Pentan gegossen. Farblose Substanz. Zersetzungspunkt 113°C .



	C	H	N	MG
ber.:	63,07	9,36	5,66	1485
gef.:	58,96	8,61	5,66	-

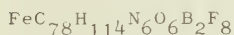
1.1.6 Hexakis(1'-isocyano-cyclohexyl-cyclohexan-2-on)eisen(II)-
tetrafluoroborat (4)

1.1.6.1 Aus $K_4[Fe(CN)_6]$ 3 H₂O und $[Et_3O]BF_4$

1g (2,73 mMol) $K_4[Fe(CN)_6]$ 3 H₂O wird in 20 ml Cyclohexanon suspendiert und über einen Zeitraum von 9 Tagen mit 6,3g (32 mMol) $[Et_3O]BF_4$ versetzt. Das Reaktionsprodukt wird nach Methode 2 aufgearbeitet und aus CHCl₃/Petroläther umgefällt. Rötliches Pulver, Zersetzungspunkt 160 ± 162°C.

1.1.6.2 Aus $K_3[Fe(CN)_6]$ und conc. HBF₄

1g (3 mMol) $K_3[Fe(CN)_6]$ wird in 20 ml Cyclohexanon suspendiert und mit 10 ml conc. HBF₄ versetzt. Die rotbraune Lösung wird 3 Tage gerührt und dann vom Niederschlag abgetrennt. Aus dem Filtrat wird mit Äther und Petroläther ein dunkles Öl isoliert, das auf Eis gegossen wird. Der sich bildende rosafarbene Niederschlag wird mehrmals mit Äther gewaschen und fällt analysenrein an. Gelbliches Pulver, Zersetzungspunkt 162°C.



Versuch		C	H	N	MG
-	ber.:	64,11	7,86	5,75	1461
1.161	gef.:	60,92	7,68	5,70	1471 (in CHCl ₃)
1.162	gef.:	64,50	8,00	6,09	-

1.1.7 Hexakis(3-isocyano-1,3-diphenyl-butan-1-on)eisen(II)tetra-
fluoroborat 8a

1g (1,9 mMol) $H_4[Fe(CN)_6]$ 4 Et₂O wird in 15 ml Acetophenon suspendiert und im Laufe von 55 Stunden langsam mit 14,5 ml conc. HBF₄ versetzt. Das entstehende gelbliche Öl wird auf Eis gegossen und

der gebildete Niederschlag mit Wasser gewaschen. Um das Pyriliium-salz abzutrennen, löst man das Rohprodukt in Methanol (gelbe, fluoreszezierende Lösung) und gibt die 50fache Menge heißen Wassers dazu. Nach einigen Stunden sammelt sich am Gefäßboden ein gelbes Pulver. Es wird in CH_2Cl_2 gelöst und in die 100fache Menge Petroläther gegossen. (Verwendet man statt Petroläther Äther, so fällt das Produkt ölig aus oder die Lösung trübt sich lediglich. Durch Animpfen fällt ein dicker, farbloser Niederschlag. Farbloses Pulver, Ausbeute 0,7g = 21% d. Th. , Zersetzungspunkt 80 - 85°C.

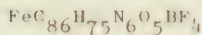


	C	H	N	MG
ber.:	71,19	5,26	4,87	1725
gef.:	72,57	4,04	5,13	-

1.1.8

Pentakis(3-isocyano-1,3-diphenyl-butan-1-on)cyanoeisen(II)tetrafluoroborat (8b)

1,5g (4,07 mmol) wasserfreies $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ werden in 20 ml Acetophenon suspendiert und im Laufe von 10 Tagen mit 8,3g (43,7 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt. Das braune Öl wird nach Methode 2 aufgearbeitet. Das Produkt wird in CH_2Cl_2 gelöst und in die hundertfache Menge Petroläther gegossen. Mehrmaliges Umfällen ist unbedingt notwendig. Gelbstichiges Pulver vom Zersetzungspunkt 96 - 98°C.



	C	H	N	MG
ber.:	72,99	5,34	5,94	1415
gef.:	68,73	5,36	5,77	1595 in CHCl_3

1.1.9 Sonstige Reaktionen

Bei den folgenden Reaktionen wurde der Cyanokomplex wie bisher in dem betreffenden Keton suspendiert und solange mit Lewisäure

versetzt, bis die Berliner-Blau-Reaktion ausblieb. Die Rohprodukte wurden wie unter 1.1 (allgemeine Versuchsvorschrift) beschrieben aufgearbeitet. Kennzeichnend für alle hier beschriebenen Reaktionen ist die äußerst geringe Ausbeute, bedingt durch organische Verunreinigungen, was mehrmaliges Umfällen aus den gewohnten Lösungsmitteln notwendig machte.

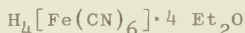
1.1.9.1 Umsetzung von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ mit Chloraceton

Verwendete Lewisäuren: $BF_3 \cdot OEt_2$, conc. HBF_4

Es bilden sich immer übelriechende, schwarze Öle. Das IR-Spektrum des isolierten Komplexes deutet auf einen hexakoordinierten, kationischen γ -Oxoisocyano-Komplex hin: $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} ; $\nu_{C\equiv N}$ 2170 cm^{-1} ; ν_{BF_4} 1055 cm^{-1} . Über die Art der Kondensation ist keine Aussage möglich.

1.1.9.2 Umsetzung mit Diäthylketon

Verwendete Cyanokomplexe: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ und



Verwendete Lewisäure: conc. HBF_4

Hier deutet das IR-Spektrum auf Hexakis(5-isocyano-4-methyl-5-äthyl-heptan-3-on)eisen(II)tetrafluoroborat (13) hin: $\nu_{C\equiv N}$ 2193 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ 1712 cm^{-1} ; ν_{BF_4} 1055 cm^{-1} .

1.1.9.3 Umsetzung mit Cyclopentanon

Verwendeter Cyanokomplex: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$

Verwendete Lewisäuren: conc. HBF_4 und $BF_3 \cdot OEt_2$

Hier weist das IR-Spektrum auf einen anderen Typ von γ -Oxoisocyano-Komplex hin: Tetrakis(1'-isocyano-cyclopentyl-2-cyclopentanon)eisen(II)cyanid (5); ν_{CNR} 2157 cm^{-1} , $\nu_{C\equiv N}$ 2117 cm^{-1} , keine ν_{BF_4} .

1.2 Darstellung aus α - β -ungesättigten Carbonylverbindungen

1.2.1

Hexakis(4-isocyano-butan-2-on)eisen(II)tetrafluoroborat (11)

1g (1,9 mmol) $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{ Et}_2\text{O}$ wird in 15 ml Äthanol gelöst und mit 10 ml Methylvinylketon versetzt. Man läßt im Verlauf von 7 Stunden vorsichtig 2,6 ml conc. HBF_4 in die kräftig gerührte Lösung tropfen (exotherme Reaktion !) und rührt noch 12 Stunden bei Raumtemperatur: braungrüne Lösung. Dann gießt man das Gemisch in Eiswasser, aus dem sich am Gefäßboden ein Öl absetzt. Es wird aus CHCl_3 /Äther umgefällt, danach in CHCl_3 mit Al_2O_3 digeriert. Durch Füllen mit Äther isoliert man wenig Reinprodukt; die Hauptmenge erhält man, wenn man Aluminiumoxid mit Methanol wäscht und das Filtrat mit Äther füllt: braunstichiges Pulver vom Zersetzungspunkt 106°C . Ausbeute 600 mg = 39% d. Th.



	C	H	N	MG
ber.:	44,35	5,21	10,35	812
gef.:	44,95	5,44	10,20	1050 in CHCl_3

1.2.2

Hexakis(4-isocyano-2,6-dimethyl-heptan-4-on)eisen(II)tetrafluoroborat (2)

1,6g (11,6 mmol) Phoron, 0,9g (1,76 mmol) $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{ Et}_2\text{O}$ und 16 ml conc. HBF_4 werden zusammen 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt: rotbrauner Brei. Man verdünnt mit 10 ml Äthanol und gießt in Wasser. Es setzt sich ein farbloser Niederschlag ab. Man trennt ihn von der Mutterlauge ab und wäscht mit viel Wasser nach. (Mit

CH_2Cl_2 oder Äther wird der Niederschlag gallertartig; das Lösungsmittel läuft nicht mehr durch die Fritte!) Der Niederschlag wird 3 Tage bei 60°C im Trockenschrank aufbewahrt. Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzungspunkt $> 300^\circ\text{C}$.



	C	H	N
ber.:	49,16	6,00	10,40
gef.:	53,08	6,69	12,09

1.2.3

Umsetzung von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit Crotonaldehyd

7g (100 mMol) Crotonaldehyd werden zu einer Suspension von 30g etwa 50%iger wäßriger HBF_4 und 4,22g (10 mMol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Woche bei Raumtemperatur gerührt und wie unter 1.1 (Allgemeine Versuchsvorschrift) beschrieben aufgearbeitet. Der Niederschlag wird mit viel Methylenchlorid gewaschen. Aus dem Filtrat trennt man die CH_2Cl_2 -Phase ab und trocknet diese über CaCl_2 . Man fällt mit Äther/Petroläther. Das entstehende Öl wird mehrmals aus Methanol/Äther umgefällt. Grünstichiges Pulver.

Das IR-Spektrum weist auf Hexakis(3-isocyano-butanal)eisen(II)-tetrafluoroborat hin:

$$\begin{aligned} \nu_{(\text{C-H})} & 2973 \text{ m}, 2932 \text{ m}, 2873 \text{ ss}; \quad \nu_{(\text{H-C=O})} & 2730 \text{ ss}; \quad \nu_{(\text{C}\equiv\text{N})} & 2190 \text{ ss} \\ \nu_{(\text{H-C=O})} & 1721 \text{ s}; \quad \nu_{(\text{Fe-C}\equiv\text{N})} & 577 \text{ s}; \quad \nu_{(\text{BF}_4)} & 1079 \text{ s, b} \end{aligned}$$

2. Reaktionen verschiedener Cyanokomplexe mit Elektrophilen

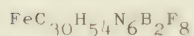
2.1 Umsetzung von $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ mit Styrol und Äthylvinyläther

1g Ätheraddukt der Hexacyanoferratsäure werden in 15 ml Äthanol gelöst und zunächst 5 ml Styrol bzw. Äthylvinyläther, dann vorsichtig 10 ml conc. HBF_4 zugegeben. Dann gießt man langsam in

Äther, wobei sich ein blauer, öligler Niederschlag absetzt, der aus Äthanol/Äther umgefällt und als Ätheraddukt von $H_4[Fe(CN)_6]$ identifiziert wird.

2.2 Darstellung von Hexakis(tert.-butylisocyanid)eisen(II)tetrafluoroborat

Zu 30g etwa 50%iger wäßriger HBF_4 (ca. 170 mmol) werden 4,22g (10 mmol) $K_4[Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O]$ und 7,41g (100 mmol) tert. Butanol gegeben. Das blaue heterogene Reaktionsgemisch wird 30 Stunden bei $80^\circ C$ unter Rückfluß erhitzt. Der blaue Rückstand wird von der Lösung abgetrennt und mit viel Methylenchlorid gewaschen. Außerdem wird die wäßrige Lösung mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Filtrate trocknet man über $CaCl_2$. Man fällt mit Äther/Petrol-äther farblose Kristalle. Zersetzungspunkt $157^\circ C$.



	C	H	N	MG
ber.:	49,48	7,47	11,54	728,3
gef.:	51,68	7,68	11,44	1131 in $CHCl_3$

2.3 Umsetzung von Epichlorhydrin mit dem Ätheraddukt der Hexacyanoferratsäure (II)

1,4g $H_4[Fe(CN)_6]$ werden in 15 ml Äthanol gelöst. Zu der hellblauen Lösung fügt man 5 ml Epichlorhydrin, anschließend 5 ml conc. HBF_4 . Man fällt mit Äther einen farblosen Niederschlag aus, der wasserlöslich ist, aber keine Berliner-Blau-Reaktion zeigt. Umfällen aus Aceton/Äther. Das IR-Spektrum deutet auf einen Carbenkomplex:

$\nu_1 = 1520 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_2 = 1105 \text{ cm}^{-1}$. Weiterhin findet man noch $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})^-}$ -Banden bei 2152 cm^{-1} bzw. 2092 cm^{-1} .

24 Reaktion von Kaliumhexacyanoferrat (II) mit Bromessigsäuremethylester

66,6g $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ werden mit 16,1g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ 4 Tage bei 120°C unter Rückfluß gekocht. Aus dem braunem Rückstand gewinnt man durch Behandeln mit CH_2Cl_2 /Petroläther ein braunes Öl, das durch Umfällen aus Äthanol/Äther wenig festen Niederschlag ergibt. Das IR-Spektrum läßt Tetrakis(isocyanoessigsäuremethylester)eisen(II)dicyanid vermuten.

$\nu_{(\text{CNR})} 2225 \text{ cm}^{-1}\text{s}$; $\nu_{(\text{CN})} 2100 \text{ cm}^{-1}\text{s}$; $\nu_{(\text{CO})} 1760 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$.

25 Reaktion von Kaliumhexacyanocobaltat (III) mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat in Aceton

5,7g (30 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ werden in 5 ml Aceton gelöst und mit 1g (3 mmol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ suspendiert. Nach 20 Stunden wird filtriert und der Niederschlag mehrmals mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wird eingeengt (Wasserstrahlpumpe!) und das entstandene schwarze Öl in Methanol aufgenommen. Man reinigt die Lösung an einer Al_2O_3 -Säule und überschichtet sie mit Äther/Petroläther. Der ölige Bodensatz wird mehrmals aus Methylenchlorid/Äther umgefällt. Malachitgrünes Pulver.

	C	H	N
gef.:	46,71	6,02	14,71

,d.h. C:H:N = 4:6:1;

dieses Verhältnis weist auf $\text{Co}(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)_3(\text{CN})_3$ hin.

IR-Spektrum: $\nu_{(\text{CNR})} 2234 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{CO})} 1725 \text{ cm}^{-1}$;

$\nu_{(\text{CN})} 2176 \text{ cm}^{-1}$ und 2145 cm^{-1} .

26 Reaktion von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ mit $SbCl_5$ in Aceton

1g (3 mMol) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ werden in 30 ml Aceton suspendiert und mit 3 ml $SbCl_5$ versetzt. Man rührt mehrere Stunden bei Raumtemperatur, trennt den sich bildenden Niederschlag ab und fällt aus dem Filtrat mit Äther einen farblosen Niederschlag, in dem IR-spektroskopisch das $[Fe(CN-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_3)]^{2+}$ -Kation nachgewiesen werden kann.

27 Reaktionen des theraddukts der Hexacyanoferratsäure (II) mit Trialkyloxoniumtetrafluoroborat in Methanol und thanol

1,43g (2,79 mMol) $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 4 Et_2O$ werden in 20 ml absolutem Methanol bzw. Äthanol gelöst und mit 2,67g (18 mMol) $[Me_3O]BF_4$ bzw. 3,34g (17,7 mMol) $[Et_3O]BF_4$ versetzt. Nach 20 Stunden wird die Lösung mit 65 ml Äther versetzt. Der entstandene Niederschlag wird IR-spektroskopisch als $H_4[Fe(CN)_6]$ identifiziert.

28 Reaktion des theraddukts der Hexacyanoferratsäure (II) mit Trithyloxoniumtetrafluoroborat in Aceton

1g (2 mMol) $H_4[Fe(CN)_6] \cdot 4 Et_2O$ werden in 20 ml Aceton suspendiert und mit 2,65g (14 mMol) $[Et_3O]BF_4$ versetzt. Die Lösung klärt sich auf und der Niederschlag verschwindet. Man fügt 40 ml Äther hinzu, wobei ein farbloser Niederschlag ausfllt. Er wird aus $CHCl_3$ /Äther umgefällt und als 1a identifiziert.

3. Reaktionen komplexer Übergangsmetallpseudohalogenide mit Alkylierungsmitteln

3.1 Alkylreineckate

Reineckesalz wurde in 40 ml wäßrigem Aceton (Wasser/Aceton = 1:1) gelöst und dann mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt. Die kräftig gerührte Lösung versetzt man mit Oxoniumsalz, wobei sofort ein rosafarbener Niederschlag ausfällt. Man rührt noch 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter, saugt ab und wäscht mit viel Wasser nach. Rosafarbenes Pulver, Zersetzungspunkt $> 300^{\circ}\text{C}$. Etwas löslich in Aceton. Die Verbindungen sind wie der Ausgangskomplex lichtempfindlich.

3.1.1 Trisisothiocyanto-methylthiocyanat-diammin-chrom (III)

1,22g (3,44 mMol) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden mit 0,39g (2,63 mMol) $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ umgesetzt.



	C	H	N	MG
ber.:	18,01	2,72	25,20	334
gef.:	16,20	2,40	25,29	227 in Aceton

3.1.2 Trisisothiocyanto-äthylthiocyanat-diammin-chrom (III)

2,18g (6,15 mMol) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden mit 3,26g (17,16 mMol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ umgesetzt.



	C	H	N	MG
ber.:	20,74	3,19	24,19	347
gef.:	20,75	3,33	23,50	339 in Aceton

3.1.3 Darstellung von Tris(methylthiocyanat)chrom(III)chlorid

0,63g (4 mMol) wasserfreies Chrom(III)chlorid werden mit 5 ml Methylthiocyanat versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung bildet

sich sofort eine blutrote Lösung und ein roter Niederschlag, der sich nach 10 Minuten nach braun verfärbt. Man rührt das Gemisch noch einige Stunden bei Raumtemperatur, wobei sich der Niederschlag grau färbt. Nach Zugabe von 20 ml absolutem Äther wird der Niederschlag mehrmals mit absolutem Äther gewaschen: graues Pulver, das sich in Wasser sofort mit grüner Farbe löst.

Alle Operationen müssen unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

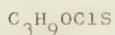


	C	H	N	MG
ber.:	19,08	2,40	11,12	377,7
gef.:	17,03	2,16	11,12	-

3.2 Reaktionen mit Reineckesalz in Anwesenheit von Dimethylsulfoxid und Chlorameisensäureestern

3.2.1 Darstellung von O,Methyl-S,S-dimethyl-sulfoxoniumchlorid

9,8g (104 mMol) Chlorameisensäuremethylester werden mit 8g (102 mMol) Dimethylsulfoxid versetzt (Vorsicht!! Starkes Aufschäumen!). Es bildet sich unter starker Wärme- und Gasentwicklung (CO_2) eine weiße Masse. Man digeriert den Niederschlag mit Benzol, saugt ab und trocknet ihn 2 Stunden am Hochvakuum.



	C	H
ber.:	28,02	7,05
gef.:	26,96	6,86

Die Verbindung ist auch bei tiefen Temperaturen (-30°C) nicht lange haltbar. Es bildet sich ein farbloses, übelriechendes, öliges Zersetzungsprodukt.

3.2.2Darstellung von O,Alkyl-S,S-dimethylsulfoxoniumreineckaten

1,77g (5 mMol) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 25 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Man versetzt die rote Lösung mit 0,5 ml Chlorameisensäuremethyl- bzw. -äthylester. Die Reaktion setzt unter starker starker Wärme- und Gasentwicklung ein. Das Reaktionsprodukt wird in die 10fache Menge Wasser gegossen, wobei ein rosaroter Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen wird.

$\text{CrC}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{S}_8\text{O}_4 = \text{O,Methyl-S,S-dimethylsulfoxoniumreineckat}$

	C	H	N	MG
ber.:	20,43	3,67	20,42	412
gef.:	20,73	3,73	20,47	343 in Aceton

$\text{CrC}_{20}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{S}_8\text{O}_4 = \text{O,Äthyl-S,S-dimethylsulfoxoniumreineckat}$

	C	H	N	MG
ber.:	22,58	4,03	19,75	426
gef.:	21,32	4,38	20,09	283 in Aceton

3.2.3Darstellung von S,S,S-Trimethylsulfoxoniumreineckat

3,54g (10 mMol) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in wäbrigem Aceton gelöst und mit 2,2g (10 mMol) S,S,S-Trimethylsulfoxoniumjodid [72] versetzt. Es fällt sofort ein rosafarbener Niederschlag aus. Er wird abgesaugt und mit viel Chloroform, Methylenchlorid und Äther gewaschen. IR-Daten siehe Tabelle 13.

3.3

Reaktion von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$

0,64g (3,4 mMol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ werden in 25 ml Methylenchlorid gelöst. Man gibt 0,78g (0,65 mMol) $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ dazu. Es fällt fast momentan ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus, der nach

einer Stunde abgesaugt und mit viel Methylenchlorid gewaschen wird.

$\text{Pt}(\text{SCN})_2$

	C	H	N	MG
ber.:	7,71	-	9,00	311
gef.:	11,20	0,85	8,87	-

3.4

Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$ mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$

0,8g (4,2 mMol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und zu einer Suspension von 0,3g (0,4 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$ in wenig Methylenchlorid gegeben. Man rührt kräftig und nach wenigen Minuten entsteht eine dunkelgelbe Lösung, wobei sich an der Gefäßwand ein gelber Niederschlag absetzt. Er wird nach 2 Stunden mit einer G_4 -Fritte abgetrennt; der Mutterlauge werden 3 ml Äthanol hinzugefügt, um überschüssiges Oxoniumsalz zu vernichten. Man fällt mit Äther ein hellgelbes Pulver.

$\text{PdC}_{74}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_4\text{B}_2\text{F}_8 = [(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$

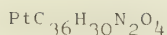
	C	H	N	MG
ber.:	57,2	3,89	1,81	1552
gef.:	55,38	3,88	1,63	-

3.5

Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ und $[\text{NO}]\text{BF}_4$

3.5.1 Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$

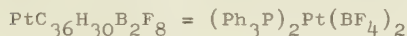
Zu einer Lösung von 0,8g (1,93 mMol) K_2PtCl_4 und 2,0g (29 mMol) Natriumnitrit in 35 ml Wasser wird eine heiße äthanolische Lösung von Triphenylphosphin (5g PPh_3 in 75 ml Äthanol) gegeben. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der zuerst mit viel Wasser, dann mit Petroläther gewaschen wird.



	C	H	N	MG
ber.:	53,27	3,72	3,45	812
gef.:	52,87	3,71	2,35	-

3.5.2 Reaktion von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ mit Lewissäuren

3,2 mMol $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{NO}]\text{BF}_4$ werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst bzw. suspendiert und mit 0,5g (0,62 mMol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ versetzt. Nach einer halben Stunde wird Äther zugegeben. (Zuvor wird noch unumgesetztes $[\text{NO}]\text{BF}_4$ abgetrennt.) Der entstandene farblose Niederschlag wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ umgefällt.

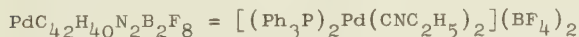


	C	H	MG
ber.:	48,4	3,39	893
gef.: ($[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$)	49,85	4,29	-
gef.: ($[\text{NO}]\text{BF}_4$)	49,84	3,48	-

3.6

Alkylierung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN})_2$

0,683g (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN})_2$ und 1g (5,26 mMol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ werden in 15 ml Methylenchlorid gelöst. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung. Der entstandene, sehr feine Niederschlag wird von der braunen Lösung getrennt, das Filtrat mit Petroläther versetzt. Es entsteht ein Öl, das aus Methylenchlorid/Äther umgefällt wird. Farbloses Pulver.



	C	H	N	MG
ber.:	55,5	4,41	3,06	856,6
gef.:	52,57	4,72	3,09	-

3.7

Darstellung der Komplexe $[\text{AsPh}_4]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)

Man löst ein bis zwei mMol $\text{K}_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ in 25 ml Wasser und gibt drei bis fünf mMol $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ - gelöst in wenig Wasser- dazu. Es fällt sofort ein Niederschlag aus. ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$: farblos; $\text{M} = \text{Ni}$: gelbstichig) Man rührt die Lösung noch 30 Minuten und wäscht mit viel Wasser nach. Der getrocknete Niederschlag wird aus Methylenchlorid/Äther umgefällt.

4. Reaktionen von Organylpseudohalogeniden mit Übergangsmetallkomplexen

4.1 Umsetzung von Dichlorobis(triphenylphosphin)nickel(II) mit

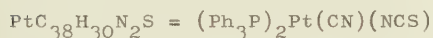
R-SCN ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph-CH}_2$)

Ca. 2 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst) werden mit einem Überschuß des betreffenden organischen Thiocyanats (4 bis 5 mMol) versetzt. Die Lösung bleibt zunächst klar, verfärbt sich dann aber von dunkelgrün über gelb nach farblos, wobei ein gelbbrauner Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird solange gerührt, bis sie farblos wird. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Analysen:

	C	H	N
Gef. (mit MeSCN):	23,72	1,94	21,46
Gef. (mit EtSCN):	22,69	1,69	19,56
Gef. (mit PhCH_2SCN):	30,75	2,53	14,98

4.2 Umsetzung von Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) mit
R-SCN (R = Me, Et, PhCH₂-)

0,5 mMol (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) in 10 ml absolutem Benzol werden mit der 3- bis 4fachen Menge Thiocyanat versetzt. Dabei entwickeln sich kleine Gasblasen (Äthylen!). Die Lösung wird 3 bis 5 Stunden unter Rückfluß gekocht und von wenig feinem Niederschlag abgetrennt. Aus dem gelben Filtrat wird vorsichtig mit absolutem Pentan oder Petroläther ein gelbstichiger Niederschlag gefällt. Er wird aus CH₂Cl₂/Petroläther umgefällt: hochschmelzendes, farbloses Pulver vom Zersetzungspunkt 280°C.

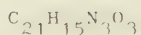


	C	H	N	MG
ber.:	56,78	3,76	3,48	803
gef. (mit MeSCN):	52,01	3,08	3,27	859
gef. (mit EtSCN):	57,41	4,87	3,22	854
gef. (mit PhCH ₂ SCN):	52,17	4,36	3,24	894

4.3

Umsetzung von Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) mit
Phenylisocyanat

0,3g (0,4 mMol) (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) werden in 5 ml absolutem Benzol gelöst und mit 2 ml Phenylisocyanat versetzt. Man erhitzt das Gemisch auf 100°C und hält diese Temperatur 4 Stunden. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag an der Gefäßwand ab. Man trennt ihn ab und wäscht mit viel Äther nach. Aus der rotbraunen Mutterlauge isoliert man mit Petroläther noch weiteres Produkt. Umfällen aus CH₂Cl₂/Petroläther. Triphenylisocyanat-säure: gef. Schm.p. 283°C [Lit.: 275°C].

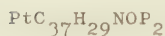


	C	H	N	MG
ber.:	70,58	4,23	11,76	357
gef.:	69,59	4,21	11,62	382 in CHCl_3

4.4

Umsetzung von Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) mit Mesitylnitriloxid

0,4g (0,53 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ werden in 10 ml absolutem Benzol gelöst und mit 0,2g (1,24 mMol) Mesitylnitriloxid versetzt. Man läßt 10 Stunden bei Raumtemperatur rühren, überschichtet vorsichtig mit absolutem Äther oder Pentan und läßt über Nacht stehen. Es bildet sich ein feinkristalliner farbloser Niederschlag, der mit viel Pentan gewaschen wird.



	C	H	N	O	P	MG
ber.:	58,4	3,98	1,83	2,1	8,16	761
gef.:	60,43	4,35	1,84	1,35	7,02	814

in Benzol

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- [1] G. Padoa, Ann.Chim. (Rome), 45, 38 (1955)
- [2] W. Hieber, D. von Pigenot, Chem.Ber. 89, 193 (1956)
- [3] M. Freund, Chem.Ber. 21, 931 (1888)
- [4] W.P. Fehlhammer, A. Mayr, B. Olgemöller,
Angew.Chem. 87, 290 (1975)
- [5] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knapfer, K. Offermann,
Angew.Chem. 77, 492 (1965)
- [6] W.P. Fehlhammer, A. Mayr, Angew.Chem. 87, 776 (1975)
- [7] L. Malatesta, F. Bonati,
"Isocyanide Complexes of Metals", J. Wiley, London, 1969
- [8] W.Z. Heldt, J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 305 (1961)
- [9] E.G.J. Hartley, M.H. Powell, J.Chem.Soc. 101, (1933)
- [10] E.G.J. Hartley, J.Chem.Soc. 101, 705 (1912)
- [11] I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner,
Angew.Chem. 71, 386 (1959)
- [12] F. Hölzl, W. Hauser, M. Eckmann, Mh.Chemie 48, 71 (1927)
- [13] A. Lapworth, J.Chem.Soc. 85, 1214 (1904); C.A. 40, 3467 (1946)
- [14] M. Hauser, Chem.Rev. 63, 311 (1963)
- [15] W. Becker, W. Beck, Z.Naturforsch. 25 b, 101 (1970)
- [16] J. Goubeau, O. Beurer, Z.anorg.allg.Chem. 310, 110 (1961)
J. Goubeau, U. Kull, Z.anorg.allg.Chem. 316, 182 (1962)
- [17] W. Beck, H. Smedal, Z.Naturforsch. 20 b, 109 (1965); Lit.[80]
- [18] F. Bonati, G. Minghetti, Inorg.Chim.Acta 2, 106 (1974)
- [19] J. Houben, E. Pfankuch, Chem.Ber. 59, 2392 (1926)
- [20] W.Z. Heldt in: "Advances in Chemistry Series" Vol. 37
American Chemical Society, Washington D. C.

- [21] D.F. Shriver, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4610 (1962)
D.F. Shriver, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1405 (1963)
D.F. Shriver, J. Psner, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1672 (1966)
- [22] D. Hall, J.H. Slater, B.W. Fitzsimmons, K. Wade,
J.Chem.Soc. (A) 1971, 800
- [23] H.G. Nadler, J. Pebler, K. Dehnicke,
Z.anorg.allg.Chem. 404, 230 (1974)
- [24] D.F. Shriver "The Ambident Nature of Cyanide"
Structure and Bonding 1, 32 (1966)
- [25] R. Kane, Ann.Physik.Chem. [2] 44, 475 (1838)
R. Kane, J.prakt.Chem. 15, 129 (1838)
- [26] S. Barton, C.R. Porter, J.Chem.Soc. 1956, 2483
- [27] J. Ookumi, A. Fry, Tetrahedron Letters, 989 (1962)
- [28] W. Wayne, H. Adkins, J.Amer.Chem.Soc. 62, 3401 (1940)
- [29] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil,
J.prakt.Chem. [2] 147, 257 (1937)
- [30] H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang,
J.prakt.Chem. [2] 154, 83 (1939)
- [31] H. Meerwein in: Houben-Weyl "Methoden der organischen
Chemie" 6/3, 346 (1965)
- [32] V.G. Granik, B.M. Pyatin, R.G. Glushkov,
Russ.Chem.Revs. 40, 747 (1971)
- [33] C. Eaborn, N. Farrell, J.L. Murphy, A. Pidcock,
J.Organometal.Chem. 55, C68 (1973)
- [34] R. Lombard, J.P. Stéphan, Bull.Soc.Chim.France 1957, 1369
H.C. Brown, H.J. Schlesinger, A.B. Burg,
J.Amer.Chem.Soc. 61, 673 (1939)
- [35] A. Rosenheim, W. Stellmann, Chem.Ber. 34, 3380 (1901)

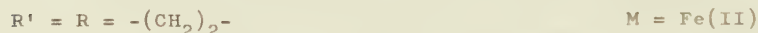
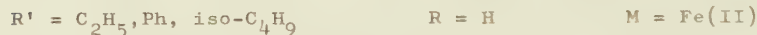
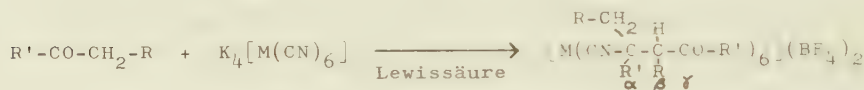
- [36] A. Rosenheim, W. Levy, Chem.Ber. 37, 3666 (1904)
- [37] O. Wallach, Chem.Ber. 29, 2965 (1896)
O. Wallach, Chem.Ber. 40, 70 (1907)
- [38] Organic Reactions Vol. 16, J. Wiley & Sons Inc. London
- [39] H. Haeussler, C. Brugger, Chem.Ber. 77, 152 (1944)
- [40] J. Cologne, Bull.Soc.Chim.France [4] 49, 441 (1931)
- [41] J.D. Gettler, L.P. Hammet, J.Amer.Chem.Soc. 65, 1824 (1943)
- [42] R.C. Elderfield, T.P. King, J.Amer.Chem.Soc. 76, 5437 (1954)
- [43] G.T. Morgan, R.B. Tunstall, J.Chem.Soc. 125, 1963 (1924)
- [44] A. v. Baeyer, V. Villiger, Chem.Ber. 34, 2679 (1901)
A. v. Baeyer, V. Villiger, Chem.Ber. 34, 3612 (1901)
A. v. Baeyer, V. Villiger, Chem.Ber. 35, 1201 (1902)
- [45] H. Meerwein, Angew.Chem. 67, 374 (1955)
- [46] N.N. Greenwood, R.L. Martin, H.J. Emélieus,
J.Chem.Soc. 1950, 3030; J.Chem.Soc. 1953, 757
N.N. Greenwood, R.L. Martin, Quart.Rev. 8, 1 (1954)
- [47] A.C. Kutenberg, A.A. Palko, J.S. Drury,
J.Amer.Chem.Soc. 85, 2702 (1963)
M.J.S. Dewar, R.C. Fahey, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2704 (1963)
- [48] S. Otsuka, K. Mori, K.Yamagami, J.Org.Chem. 31, 4170 (1966)
- [49] N.N. Greenwood, J.Chem.Soc. 1959, 3811
- [50] N. Fuson, M.L. Josien, E.M. Shelton,
J.Amer.Chem.Soc. 76, 2526 (1954)
- [51] L.J. Bellamy "The Infra-red Spectra of Complex Molecules"
Methuen & Co. Ltd., London
- [52] H. Günther "NMR-Spektroskopie" E. Thieme, Stuttgart (1973)
- [53] J.D. Kuntz, P. v. R.Schleyer, A. Allerhandt,
J.Chem.Phys. 35, 1533 (1961)

- [54] W.Z. Heldt, Inorg.Chem. 2, 1048 (1963)
- [55] H. Brunner, M. Vogel, J.Organometal.Chem. 35, 169 (1972)
- [56] "Nitrogen NMR" Edited by M. Witanowski and G.A. Webb
Plenum Press, London and New York (1973)
- [57] G.E. McCasland, R. Horvat, M.R. Roth,
J.Amer.Chem.Soc. 81, 2399 (1959)
G.E. McCasland, S. Proshow, J.Amer.Chem.Soc. 77, 4688 (1955)
G.E. McCasland, S. Proshow, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5646 (1956)
- [58] "Advanced Inorganic Chemistry" F.A. Cotton, G. Wilkinson,
Interscience Publishers
- [59] P.C. Fantucci, V. Valenti, F. Cariati,
Inorg.Chim.Acta 5, 425 (1971)
- [60] L.H. Jones, J.Chem.Phys. 36, 1209 (1962)
- [61] K. Bartel, W.P. Fehlhammer, Angew.Chem. 86, 588 (1974)
- [62] P.M. Treichel, W.J. Knebel, R.W. Hess,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 5424 (1971)
- [63] J.L. Burmeister, R.L. Hassel, R.J. Phelan,
Inorg.Chem. 10, 2032 (1971)
- [64] R. Lewis, R.S. Nyholm, P.W. Smith, J.Chem.Soc. 1961, 4594
J. Chatt, F.A. Hart, J.Chem.Soc. 1961, 1416
J. Chatt, L.A. Duncanson, Nature 178, 997 (1956)
- [65] R. Frank, H.A. Droll, J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 3954 (1970)
- [66] J.V. Quagliamo, S. Mizushima, J.Amer.Chem.Soc. 75, 6084 (1953)
- [67] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Cr [C] 52, 244
- [68] L.H. Jones, Chem.Phys. 25, 1069 (1956)
- [69] F. Seel, Angew. Chem. 68, 272 (1956)
F. Seel, A. Hauser, D. Wesemann, Z.anorg.allg.Chem. 283, 351 (1956)
- [70] A.G. Massey, "The Halides of Boron" in "Advances in Inorganic
Chemistry and Radiochemistry" Vol. 10, 27 (1967) Academic Press

- [71] B.L. Ross, J.G. Graselli, W.M. Ritchey, H.D. Kaesz,
Inorg.Chem. 2, 1023 (1963)
W. Gerrard, M.F. Lappert, H. Pyszora, J.M. Wallis,
J.Chem.Soc. 1960, 2182
- [72] R. Kuhn, H. Trischmann, A. 611, 119 (1958)
- [73] R.C. Johnson, F. Basolo, J.Inorg.Nucl.Chem. 13, 36 (1960)
- [74] A.G. Moritz, Spectrochim.Acta 22, 1021 (1966)
- [75] D.H.R. Barton, B.J. Garner, R.H. Wightman,
J.Chem.Soc. 1964, 1855
- [76] K. v. Werner, Dissertation, Universität München 1972
- [77] J. Chatt, L.A. Duncanson, F.A. Hart, P.G. Owston
Nature 181, 43 (1958)
- [78] K. v. Werner, W. Beck, Chem.Ber. 105, 3209 (1972)
- [79] B.J. Hathaway, D.G. Holah, J.D. Postlethwaite,
J.Chem.Soc. 1961, 3215
B.J. Hathaway, D.G. Holah, A.E. Underhill,
J.Chem.Soc. 1962, 2444
B.J. Hathaway, D.G. Holah, J.Chem.Soc. 1964, 2400
- [80] "Metal-Ligand and Related Vibrations" D.M. Adams
E. Arnold, London (1967)
- [81] P.H. Kreutzer, Dissertation, Universität München 1971
- [82] K. Schorpp, Dissertation, Universität München 1972
- [83] M. Baird, J. Wilkinson, J.Chem.Soc. (A) 865 (1967)
- [84] K. Schorpp, P. Kreutzer, W. Beck,
J.Organometal.Chem. 37 (1972)
- [85] G.W. Parshall, Acc.Chem.Res. 8, 113 (1975)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzungen der Hexacyanometallate von Eisen(II), Ruthenium(II) und Osmium(II) mit verschiedenen organischen Carbonylverbindungen in Gegenwart von Lewissäuren führen zu δ -Oxoisocyanid-Komplexen:



Dabei bilden sich zunächst nach Art der sauren Aldolkondensation α - β -ungesättigte Carbonylverbindungen; durch Protonierung entstehen Carboniumionen, die von den Cyanoliganden abgefangen werden.

In der Regel treten die hexakoordinierten, kationischen δ -Oxoisocyanid-Komplexe auf. Diese neuartigen polyfunktionellen Isocyanide sind im freien Zustand nicht bekannt; sie werden durch Komplexbildung stabilisiert. Bei der Verwendung von Oxoniumsalz $[R_3O]^+BF_4^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$) als Lewissäure wurde in Gegenwart von Carbonylverbindungen in keinem Fall die Bildung von Alkylisocyanid-Komplexen beobachtet.

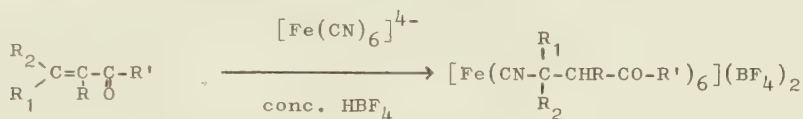
Nach den vorliegenden Untersuchungen lassen sich δ -Oxoisocyanid-Komplexe aus einem Hexacyanometallat und einem Keton darstellen, wenn

- 1) das Keton in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine Methyl- oder Methylengruppe besitzt

2) das Keton keine störenden funktionellen Gruppen (z.B. die Pyridylgruppe) besitzt,

3) das Keton und die Lewissäure eine homogene Lösung bilden.

Die γ -Oxoisocyanid-Komplexe sind auch direkt aus den α - β -ungesättigten Carbonylverbindungen und Hexacyanoferrat(II) zugänglich:

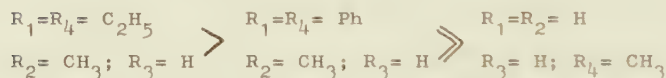
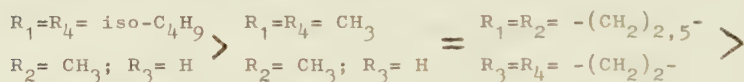


Diese Reaktion liefert den chemischen Strukturbeweis und könnte möglicherweise als Testreaktion für α - β -ungesättigte Carbonylverbindungen in der organischen Chemie verwendet werden. Die Carbonylgruppe in den Komplexen zeigt die für Ketone typische Bildung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen, während Reaktionen an der Isocyanogruppe wegen der sterisch anspruchsvollen organischen Reste nicht beobachtet werden.

Methylketone kondensieren mit den verwendeten Lewissäuren stets über die Methylgruppe zu den entsprechenden α - β -ungesättigten Verbindungen, selbst dann, wenn neben der Methylgruppe auch noch Methylengruppen vorhanden sind. Nach den ^1H -NMR-Spektren treten keine Isomeren auf.

Anhand der IR- sowie ^1H -NMR- und ^{14}N -NMR-Spektren werden die Struktur- und Bindungsverhältnisse diskutiert. In den hexakoordinierten, kationischen γ -Oxoisocyanid-Komplexen bleibt die O_h -Symmetrie der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Gruppe erhalten. Im IR-Spektrum findet man erwartungsgemäß nur eine $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ - und eine $\delta_{\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bande, im ^{14}N -NMR-Spektrum nur ein Signal. Der Isonitrilligand tritt wie in anderen kationischen, hexakoordinierten Isonitrilkomplexen als σ -Donor

auf, der π -Bindungsanteil ist gering. Die $\nu_{C=O}$ -Bande wird bei gleichen Wellenzahlen wie in den eingesetzten Carbonylverbindungen gefunden. Die Lage der ^{14}N -NMR-Signale geben Aufschluß über die Elektronendichte am Stickstoff. Man erhält folgende Reihe abnehmenden +I-Effektes der organischen Reste am α -Kohlenstoffatom der kationischen, hexakoordinierten δ -Oxoisocyanid-Komplexe



Je nach Struktur der eingesetzten Carbonylverbindung entstehen ein oder zwei chirale C-Atome im Liganden. Ein chirales α -C-Atom sollte eine Aufspaltung der diastereotopen Methylenprotonen im ^1H -NMR-Spektrum bewirken. Nur in einem Fall wird eine kleine Aufspaltung von 0,15 ppm beobachtet. Bei der Verbindung $[\text{Fe}(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Ph})_6](\text{BF}_4)_2$ findet man überraschenderweise eine ^{14}N - ^1H -long-range-Kopplung, wodurch das Methylsignal dreifach aufspaltet.

Auch Hexacyanoferrat(III) liefert mit organischen Carbonylverbindungen und Lewisäuren stets Eisen(II)- δ -Oxoisocyanid-Komplexe.

Das zu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ isoelektronische $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ bildet keine hexakoordinierten δ -Oxoisocyanid-Komplexe. Es wurde ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)_3$ isoliert.

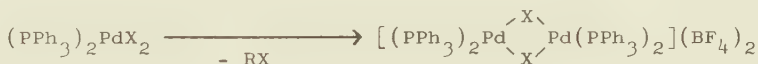
Die Cyano-Komplexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})_2$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) reagieren mit Oxoniumsalzen $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$ unter Alkylierung des Cyanid-Liganden. Im ersten Fall bildet sich die Verbindung

$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNC}_2\text{H}_5)_2](\text{BF}_4)_2$; aus den Tetracyanometallaten entstehen unter Kondensation (Abstraktion von Isonitril) polymere, teilweise alkylierte Metallcyanide.

Das Reineckesalz setzt sich mit Oxoniumsalz $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) zu den Neutralverbindungen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_3(\text{NCSR})]$ um. Verwendet man statt des Oxoniumsalzes Chlorameisensäureester in DMSO, so wird das Lösungsmittel, nicht der Ligand alkyliert. Erstmals konnte so das instabile O,Alkyl-S,S-dimethylsulfoxonium-Kation stabilisiert werden:



Mit der Umsetzung von Bistriphenylphosphindipseudohalogeno-Komplexen mit Oxoniumsalzen $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$ gelang es auch, eine allgemeine Methode zur Darstellung zweikerniger, kationischer Verbindungen mit Pseudohalogenid-Brücken zu finden, z.B.



$\text{X} = \text{Pseudohalogenid}$

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCS})_2$ liefert phosphinfreies, polymeres $\text{Ni}(\text{NCS})_x(\text{BF}_4)_{2-x}$. Die Thiocyanato-Komplexe $[\text{AsPPh}_4]_2[\text{M}(\text{SCN})_4]$ ($\text{M} = \text{Pd, Pt}$) bilden mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in Methylenchlorid polymere Metallrhodanide.

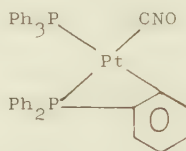
Schließlich wurde das Verhalten von Organylpseudohalogeniden gegenüber Übergangsmetallkomplexen untersucht.

Methylthiocyanat liefert mit wasserfreiem CrCl_3 den Komplex $\text{Cr}(\text{NCSMe})_3\text{Cl}_3$; $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ spaltet die C-S-Bindung in RSCN ($\text{R} = \text{Me, Et, PhCH}_2-$), wobei phosphinfreies Nickelcyanid entsteht. Aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ und RSCN ($\text{R} = \text{Me, Et}$) erhält man reines $\text{trans-Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})(\text{NCS})$, mit Benzylrhodanid dagegen ein Gemisch

aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})_2$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCS})_2$ und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})(\text{NCS})$.

Gegenüber Phenylisocyanat wirkt $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ als starke Lewis-base; es bildet sich Triphenylisocyanursäure.

Interessant erscheint die Umsetzung von Mesitylnitriloxid mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$. Hier wurde eine Verbindung mit vermutlich folgender Struktur isoliert:



Lebenslauf

Michael Matthias Schaal, geb. am 16.12.1944

Geburtsort: Dresden

Eltern: Paul Richard Schaal

Margaretha Elly Schaal, geb. Haarfeldt

Ausbildung: 1951 - 1953 Volksschule Oberurbach, Kreis Waiblingen
1953 - 1955 Volksschule Eichenau, Kreis Fürstenfeldbruck
1955 - 1958 Oberrealschule Fürstenfeldbruck
1958 - 1965 Gymnasium Überlingen (Bodensee)
März 1965 Reifeprüfung
Nov. 1965 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität München
Okt. 1967 Diplomchemiker-Vorprüfung
Okt. 1969 Diplomchemiker-Hauptprüfung
Nov. 1969 Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit
am Institut für Anorganische Chemie bei
Prof. Dr. W. Beck
April 1970 Promotionsstipendium des Freistaates
- März 1971 Bayern

